

THÈSE

PRÉSENTÉE

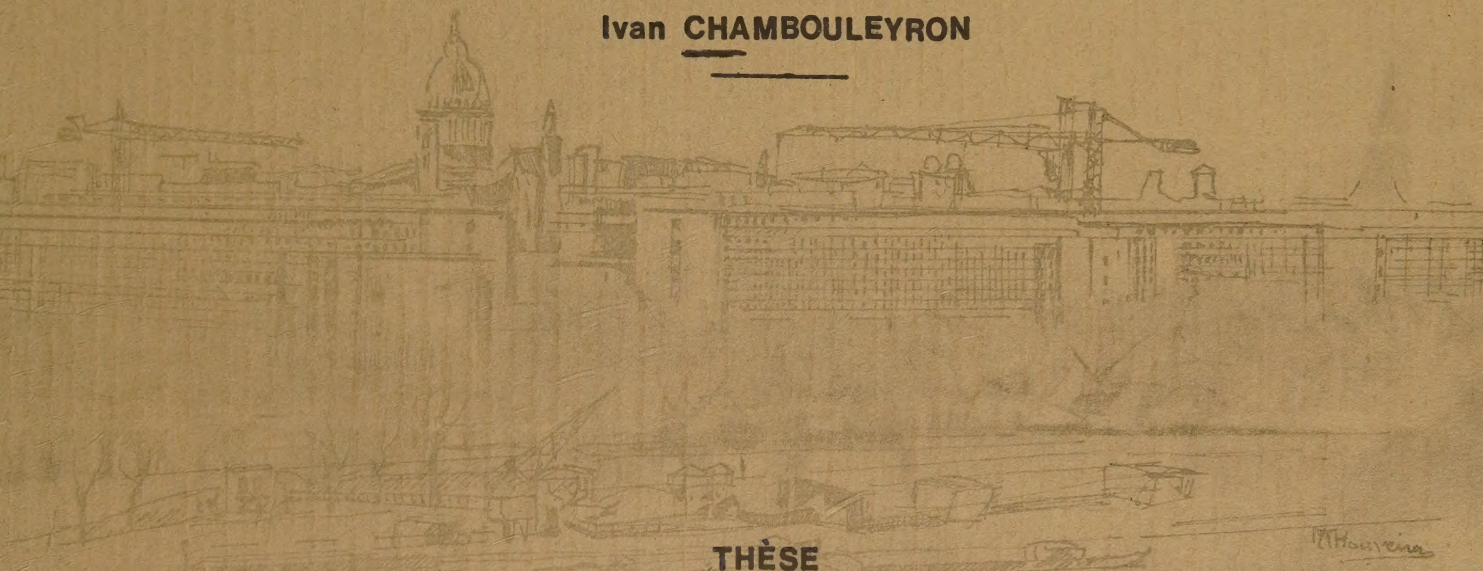
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

Ivan CHAMBOULEYRON



THÈSE

PROPRIÉTÉS PHOTOÉLECTRONIQUES DES DIODES DE SELENIURE DE PLOMB

Soutenue le 19 décembre 1970 devant la Commission d'Examen

MM. AIGRAIN

Président

BALKANSKI

BENOIT A LA GUILLAUME

BESSON

}
Examineurs

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES APPLIQUEES

PAR

IVAN CHAMBOULEYRON

THESE

"PROPRIETES PHOTOELECTRONIQUES DES DIODES DE SELENIURE DE PLOMB"

Soutenue le 19 Décembre 1970 devant la Commission

MM.	P. AIGRAIN	Président
	M. BALKANSKI	
	C. BENOIT A LA GUILLAUME	Examineurs
	J.M. BESSON	



à hebe

brian

matias

rafael



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550221_0012

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences de Paris.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur P. AIGRAIN et Monsieur C. BENOIT à la GUILLAUME d'avoir accepté de s'intéresser à ce travail.

Monsieur Le Professeur M. BALKANSKI m'a guidé tout au long de mes recherches ; qu'il soit assuré de toute ma gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J.M. BESSON ainsi qu'à tous mes camarades de groupe pour les nombreuses discussions qui ont permis de mener cette étude à son terme.

Je remercie tous les techniciens de l'atelier d'électronique ainsi que Monsieur BARRAU et les techniciens de l'atelier de mécanique pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

Monsieur J.C. CHERVIN a mis au point la technique de diffusion et de montage des diodes ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

INTRODUCTION

Les sels de plomb, PbSe, PbTe, PbS ont été parmi les premiers semiconducteurs étudiés pour leurs qualités photoélectroniques et ceci bien avant les développements théoriques importants de la physique des semiconducteurs. A part les propriétés de redressement de la galène naturelle (PbS), dès 1917, T.W. CASE⁽¹⁾ a découvert la photoconductivité de PbS naturel. En 1938, les propriétés photoconductrices de PbSe ont été découvertes par L. ROTH⁽²⁾ et depuis, un grand nombre d'études ont été faites sur ce sujet où paradoxalement la technique des dispositifs a précédé de dizaines d'années l'étude physique de matériaux.

Les sels de plomb appartiennent à la famille des semiconducteurs de valence moyenne V et leurs propriétés sont ainsi très différentes de celles des semiconducteurs de la famille Diamant-GaAs de valence moyenne IV. Les extrema de bandes sont simples au point L $[111]$ et la bande interdite directe est faible, de l'ordre de quelques centaines de meV. A l'heure actuelle, les paramètres de bandes, les interactions entre niveaux qui les déterminent et les processus de diffusion sont très mal connus. La nature des niveaux d'impuretés ou de défauts dans ce corps est totalement inconnue. Ceci vient des difficultés considérables rencontrées lors de la préparation⁽³⁾ de ces composés où, en principe, l'équilibre à la fusion se situe en dehors de la composition stœchiométrique. Un seul laboratoire semble avoir pu préparer jusqu'à présent un cristal s'approchant raisonnablement des caractéristiques du cristal stœchiométrique.

Les cristaux imparfaits du type $Pb_{1-x}Sn_xX$ ($X : S, Se, Te$) présentent des propriétés photoélectroniques remarquables. Leur bande interdite étroite permet l'émission radiative interbande dans le domaine de longueurs d'onde de l'infrarouge moyen. La constante diélectrique élevée ($200 < \epsilon_0 < 3000$) entraîne une mobilité élevée à basse température même en présence d'un grand nombre de défauts. Alors qu'à haute température les processus de diffusion sur les phonons dominent, à basse température ils sont déterminés, semble-t-il, par les défauts neutres introduits par les méthodes de préparation.^(4,5) L'effet laser jusqu'à des températures élevées (140°K) et la photodétection jusqu'à l'ambiante sont ainsi observables.

Les propriétés photoélectroniques des composés IV-VI ont été étudiées jusqu'ici de façon empirique et il n'existe pas encore à notre connaissance de tentative d'explication des phénomènes physiques qui les conditionnent. Dans ce travail, nous proposons quelques interprétations des mesures expérimentales faites sur l'effet laser et l'effet photovoltaïque de PbSe en fonction de la température et du nombre de porteurs.

Le spectre de l'effet photovoltaïque dans PbSe a été observé à toutes températures jusqu'à 300°K et pour des concentrations de substrat $5 \times 10^{16} \leq n \leq 6 \times 10^{18}$. Nous montrons dans le chapitre IV que ce spectre peut être expliqué quantitativement en tenant compte de l'allure du spectre d'absorption optique, de la diffusion des paires électron-trou et de processus de réémission spontanée à l'intérieur du substrat. Ceci permet de prévoir les gradients chimiques optima à utiliser pour obtenir des performances de détection déterminées et des caractéristiques spectrales singulières, par exemple des détecteurs à rendement constant en fonction de $h\nu$, ou, au contraire, sélectifs avec des largeurs de bande étroites.

Les spectres de photodétection peuvent, d'autre part, être reliés de manière quantitative aux spectres d'absorption optique et à la variation avec la température de la bande interdite fondamentale.

Le chapitre V traite de l'effet laser entre 4 et 140°K pour des diodes de concentration variable. Le processus d'émission radiative fait intervenir des entonnoirs d'états exponentiels en bas de bande, ce qui a été vérifié par l'évolution du courant de seuil en fonction de la température. L'énergie caractéristique de ces exponentielles correspond quantitativement à celle du front de détection mesuré et à la pente caractéristique de la queue d'absorption optique. La variation des constantes optiques (indice de réfraction) au pic de gain net où se produit l'effet laser fait l'objet d'une discussion où nous montrons que l'ordre de grandeur de cet effet est assez important pour qu'on puisse en tenir compte dans un milieu inversé.

Enfin, la possibilité d'améliorer les caractéristiques des dispositifs ainsi étudiés est examinée du point de vue des courants de seuil, de la variation de la longueur d'onde d'émission pour les structures radiatives et du point de vue de la détectivité et de la forme des spectres de photodétection pour l'effet photovoltaïque. Il est à noter que ce sont les mêmes structures p-n qui sont utilisées pour l'émission et pour la détection. Ceci montre l'intérêt de ce type de matériau dans le domaine de l'opto-électronique où les émetteurs et les récepteurs des éléments logiques doivent pouvoir être diffusés sur les mêmes substrats. Dans ce sens, un effort technologique modéré permettrait d'une part de mettre au point des structures analogues fonctionnant aux longueurs d'onde plus élevées ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$) et, d'autre part, par une étude systématique des matériaux, d'améliorer considérablement les performances de ces dispositifs.

CHAPITRE I

LE MATERIAU SEMICONDUCTEUR PbSe.

I.1- Structure des bandes.

Le PbSe possède la structure cristalline NaCl, c'est-à-dire deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre de $(a/2, a/2, a/2)$, $a = 6,124 \text{ \AA}$ ⁽⁶⁾ étant le paramètre du réseau. C'est un semiconducteur partiellement polaire. L'ionicté partielle des liaisons dans le PbSe a été vérifiée par l'observation du mode transverse optique ⁽⁷⁾.

Des calculs de charge effective e^* présente dans le plomb et le sélénium ont été faits par R. DALVEN ⁽⁸⁾ à partir de la formule de Szigeti :

$$e^* = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)^{1/2} (3 / [\epsilon_\infty + 2]) v_t (\pi M / N)$$

où ϵ_0 : constante diélectrique statique.

ϵ_∞ : constante diélectrique haute fréquence

v_t : fréquence du phonon transverse optique.

M : masse réduite de la paire PbSe $\frac{1}{M} = \frac{1}{M_{\text{Pb}}} + \frac{1}{M_{\text{Se}}}$

N : nombre de paires de PbSe par unité de volume.

R. DALVEN trouve :

$$e^* = 0,59 e \text{ pour PbSe.}$$

où e : charge de l'électron.

La structure des bandes a été étudiée par de nombreux auteurs^(9,10,11,12,13) du point de vue expérimental et théorique. Parmi les références citées, nous avons choisi les résultats de F. HERMAN et coauteurs⁽¹³⁾ qui sont représentés dans la figure I.1 où on montre la structure de bandes de PbSe obtenue par un calcul relativiste par la méthode des ondes planes orthogonalisées.

Des expériences d'effet Shubnikov-de Haas⁽¹⁴⁾ montrent que les extrema des bandes se trouvent à la même valeur du vecteur d'onde électronique au point L de la première zone de Brillouin. Les surfaces d'énergie constante sont pour le PbSe proches d'ellipsoïdes de révolution. Les centres de ces ellipsoïdes se trouvent au point L et ses grands axes dans la direction $[111]$.

Il ya donc huit ^{demi-}ellipsoïdes d'énergie constante équivalents pour la bande de conduction et huit pour la bande de valence. Dans la figure I.2, on montre la première zone de Brillouin pour un cristal c.f.c et deux demi-ellipsoïdes d'énergie constante.⁽⁸⁾

La masse effective des électrons et des trous est sensiblement la même. Celle des électrons est déterminée par l'interaction de la bande de conduction avec les trois plus proches bandes de valence et inversement pour la masse effective des trous.

K. CUFF⁽¹⁴⁾ et coauteurs donnent les valeurs suivantes :

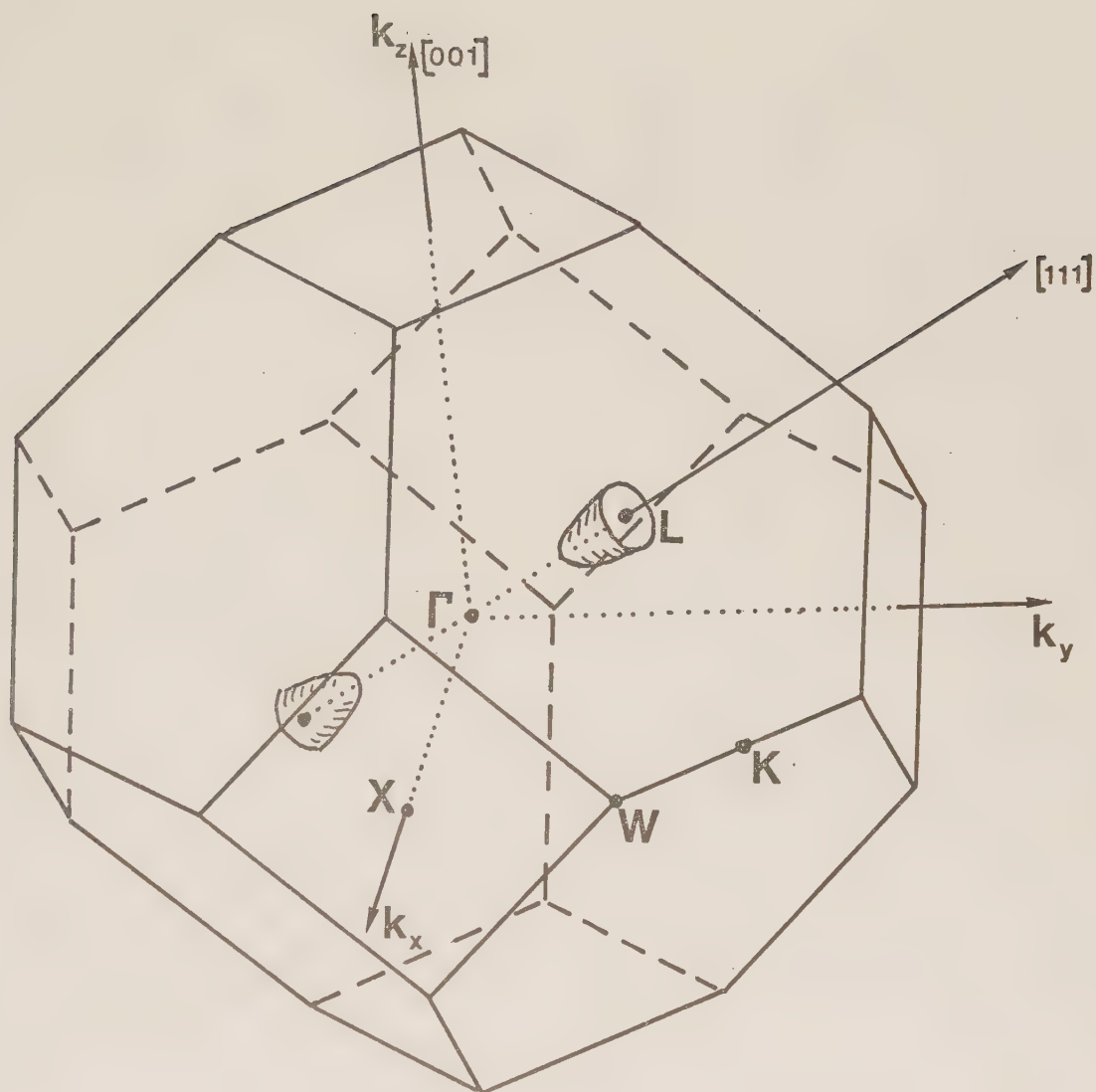


FIGURE I.2 - Première zone de Brillouin du PbSe. On montre deux surfaces d'énergie constante dans la direction $[111]$ (D'après la réf.8)

$$m_C^{*t} = 0,04 \pm 0,008$$

$$m_V^{*t} = 0,034 \pm 0,007$$

$$m_C^{*\ell} = 0,07 \pm 0,015$$

$$m_V^{*\ell} = 0,068 \pm 0,015$$

à 4°K.

$$K_C = m_C^{\ell} / m_C^t = 1,75 \pm 0,2$$

$$K_V = m_V^{\ell} / m_C^t = 2 \pm 0,2$$

où m^* = m/m_0
 m = masse effective en grammes
 m_0 = masse de l'électron dans le vide

Ces masses effectives sont des valeurs moyennes extrapolées aux extrema des bandes sans correction pour la non-parabolicité des bandes et pour des échantillons dont la concentration de porteurs varie entre 10^{18} et $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. L'effet de non-parabolicité devient important à 77°K pour des énergies de l'ordre de 40meV au-dessus des extrema⁽¹⁵⁾.

Avant de finir ce paragraphe sur la structure de bandes du PbSe, on rappellera brièvement les différences entre les familles de semiconducteurs des groupes IV et III-V et celles des groupes V et IV-VI.

	IV et III-V	V et IV-VI
Valence Moyenne	4	5
Structure cristalline	Blende wurtzite (diamant)	Cubique faces centrées (NaCl)
Maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin	Γ	L
Bande de valence au maximum	Doublement dégénérée	Simplement dégénérée
Ordre de grandeur de ϵ_0	$10 < \epsilon_0 < 30$	$\sim 200 < \epsilon_0 < 400$ (SnTe : $\epsilon_0 = 3000$?)

I.2 - Propriétés de transport.

La mobilité des porteurs de PbSe déterminée à partir des mesures d'effet Hall et de conductivité électrique varie avec la température suivant la loi

$$\mu \propto T^{-\nu}$$

où l'exposant ν est de l'ordre de 2 à 3. La valeur expérimentale est $\nu = 5/2$.⁽¹⁶⁾

La loi de variation de la mobilité comme une puissance de la température s'applique pour des températures supérieures à 30-50°K suivant la concentration. Pour des températures plus basses, on trouve que la mobilité est très peu dépendante de la température. Une des raisons pour cette saturation est la présence dans les échantillons de défauts cristallins neutres ou de défauts macroscopiques. C.A. NANNY et coauteurs⁽⁴⁾ ont réussi à préparer des monocristaux de PbTe de faible concentration de porteurs où la mobilité croît comme une puissance de T jusqu'à la température de l'hélium. Ils arrivent à avoir des $\mu > 3 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{v}.\text{sec}$ à 4.2°K.

Dans un semiconducteur non dégénéré, la mobilité varie comme $T^{-3/2}$ si le processus de diffusion dominant est dû aux phonons acoustiques, comme $T^{3/2}$ si les collisions se font avec des impuretés ionisées et comme $T^{-1/2}$ dans le cas de diffusion due aux vibrations optiques aux températures supérieures à la température de Debye.

Aucun de ces résultats théoriques n'explique la décroissance rapide de la mobilité avec la température dans le PbSe.

MOIZHES et coauteurs⁽¹⁷⁾ ont montré que cette dépendance pouvait être expliquée par des mécanismes de diffusion par des phonons acoustiques en tenant compte de la variation de la masse effective avec la température.

Le tableau I.1 montre les mobilités typiques pour le PbSe type n avec $10^{18}/\text{cm}^3$ porteurs.

TABLEAU I.1.

	300°K	77°K	4,2°K
$\mu \text{ cm}^2/\text{v}.\text{sec}$	$7 \times 10^2 \sim 10^3$	$10^4 \sim 3 \times 10^4$	$4 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$

D'autre part, des échantillons de même concentration de porteurs peuvent avoir des mobilités apparentes différentes d'un facteur 2 ou 3 à cause des inhomogénéités défauts, dislocations etc... C'est-à-dire que les caractéristiques du cristal au point de vue des propriétés de transport seront essentiellement données par l'absence ou la présence de défauts, donc par des méthodes de préparation (recuit, trempes etc...).

I.3 - Propriétés optiques.

Les propriétés optiques de PbSe dans l'infrarouge ont été étudiées sur des couches minces par des mesures de transmission et de réflexion. (18,19)

Ces mesures donnent les valeurs de bande interdite en fonction de la température ainsi que l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Plus récemment V. PRAKASH⁽²⁰⁾ a étudié en détail le comportement du front d'absorption et il a trouvé que, pour des faibles énergies, celui-ci a un comportement exponentiel, et un comportement parabolique pour des valeurs de $\alpha > 2000\text{cm}^{-1}$. Nous reparlerons en détail dans le chapitre d'effet photovoltaïque de ce problème ainsi que de la définition de la largeur de bande interdite.

ZEMEL et coauteurs⁽¹⁸⁾ ont déterminé la valeur limite de la constante diélectrique haute fréquence. A partir de ces valeurs et des mesures de ω_{LO} faites par effet tunnel sur des jonctions p-n⁽²¹⁾ et de ω_{TO} faites par absorption optique⁽⁷⁾, R. DALVEN⁽⁸⁾ a calculé par la relation de Lyddane-Sachs-Teller, qui s'applique dans ce composé, la valeur de la constante diélectrique statique ϵ_0 .

Le tableau I.2 résume les valeurs des constantes optiques dans le PbSe.

TABLEAU I.2

	300°K	77°K	4,2°K	1,4°K
ϵ_∞	22,9 (a)	25,2 (a)		
ϵ_0	206 (b)	227 (b)		
$\hbar\omega_{LO}$ (meV)			16,5 (c)	
$\hbar\omega_{TO}$ (meV)				5,5 (d)
n au gap	5,30 (a)	5,05 (a)		

(a) ref.18

(b) ref.8

(c) ref.21

(d) ref.7

CHAPITRE II

CRISTAUX DE PbSe ET PREPARATION DES JONCTIONS.

II.1 - Cristaux de PbSe.

Pour l'étude des propriétés photoélectroniques des diodes de PbSe nous avons utilisé des monocristaux fabriqués au Laboratoire de Magnétisme et Physique du Solide du C.N.R.S. Bellevue, par Mme H. RODOT et M.H. ABRALES, et au Centre de Recherches de Corbeville de la Compagnie Thomson-CSF par M. MOULIN.

Dans le premier laboratoire, les monocristaux ont été obtenus par la méthode de Bridgman-Stockbarger, méthode qui a été employée pour la première fois dans cette classe de cristaux par W. LAWSON⁽²²⁾ pour obtenir des monocristaux de PbTe. La croissance des cristaux se fait, dans une ampoule de quartz scellée, par solidification graduelle du composé. La synthèse de PbSe est faite à partir des éléments de grande pureté (Se : 6N; Pb : 5N). Durant la croissance la tension de vapeur de sélénium est constante et la concentration de porteurs à peu près constante tout le long du lingot.

La même méthode a été employée par M. MOULIN dans la plupart des cas. Quelques cristaux ont été produits par la méthode de transport en phase vapeur. En général, les cristaux produits en phase vapeur ont moins de dislocations que ceux obtenus par solidification du composé, ceci du fait qu'il y a moins de contraintes pendant la croissance. L'inconvénient de la méthode de transport en phase vapeur est qu'il n'est pas possible d'obtenir de

gros échantillons. Elle est plus difficile à mettre au point et les tolérances dans les températures sont extrêmement sévères (il faut un gradient de température de $1^{\circ}\text{C}/10\text{ cm}$). La figure II.1 montre le montage utilisé par A. PRIOR⁽²³⁾ pour obtenir des cristaux de PbSe. Un lingot de PbSe est vaporisé dans la partie haute température (T_1) de la nacelle. De petits monocristaux se déposent sur les parois où la température est plus faible (T_3). La composition du matériau obtenu est donnée par la température du bouilleur de sélénium (T_2) et par celle de la nacelle pendant la croissance.

Dans le PbSe, le nombre de porteurs et le type du cristal sont donnés par la déviation à la stœchiométrie. En effet, à toute température, il existe un intervalle de composition autour de la stœchiométrie, intervalle d'homogénéité. La figure II.2 nous montre l'intervalle d'homogénéité en fonction de la température pour le PbSe⁽³⁾ avec l'échelle des abscisses très agrandie autour de 0,5. C'est-à-dire que pour un matériau dans lequel on n'a pas introduit intentionnellement d'impuretés, ces déviations sont toujours très importantes par rapport aux impuretés résiduelles et, à température ambiante aussi bien qu'à basse température, les propriétés électriques du matériau sont déterminées par la nature et la grandeur des écarts à la stœchiométrie. Ceci du fait que chaque composant en excès ou en défaut introduit une perturbation dans la périodicité cristalline qui produit des niveaux électroniques près des bandes.

Les mesures de densité faites par H. GOBRECHT et A. RICHTER⁽²⁴⁾ montrent la nature des défauts existant dans le PbSe.

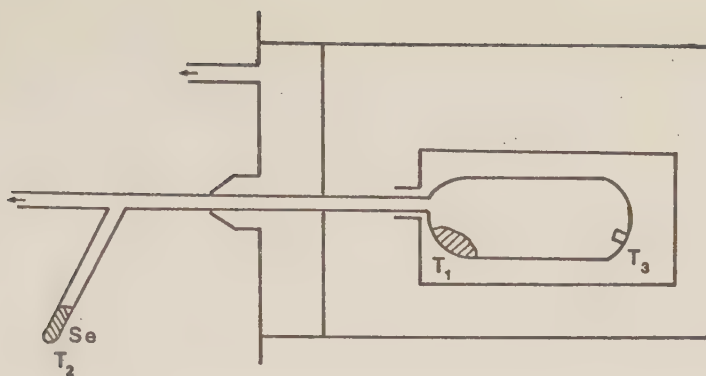


FIGURE II.1 - Montage utilisé par PRIOR⁽²³⁾ pour la croissance des cristaux de PbSe par la méthode de transport en phase vapeur.

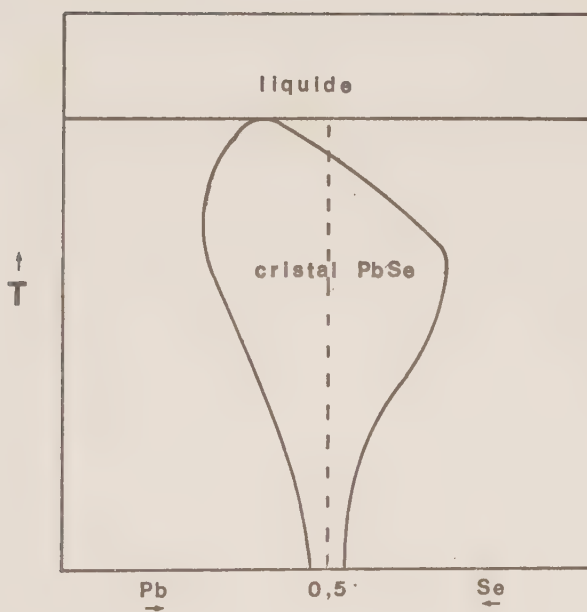


FIGURE II.2 - Intervalle d'homogénéité pour PbSe en fonction de la température⁽³⁾. Echelle des abscisses très agrandie autour de 0,5.

Le sous-réseau de sélénium semble plus stable que celui du plomb. Les atomes de plomb en excès sont dans des sites interstitiels et produisent des niveaux donneurs (1 par atome), les atomes de sélénium en excès, par contre, proviennent apparemment de lacunes de plomb. C'est-à-dire qu'une lacune de plomb produit un niveau accepteur.

Si on prend un modèle hydrogénoïde pour ces défauts, on peut calculer rapidement quelle serait leur énergie d'ionisation à 300°K par :

$$E = E_{HO} \frac{m}{m_0 \epsilon_0^2} \approx 4 \times 10^{-5} \text{ eV.} \quad (\text{II.1})$$

où

E_{HO} : énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

ϵ_0 : constante diélectrique statique.

m_L : masse effective longitudinale.

$$\frac{m_0}{m} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_t} + \frac{1}{m_L} \right) \text{ avec}$$

m_t : masse effective transverse.

Ces défauts seraient donc ionisés à toute température. Les mesures d'effet Hall faites sur les échantillons nous donneront donc la différence entre les concentrations de porteurs de chaque type et la mobilité une idée du degré de compensation.

Il existe la possibilité d'obtenir du PbSe type N par l'addition de Bi, mais nous n'avons jamais fait d'essais dans ce sens.

La réalisation de jonctions en vue de fabriquer des diodes ainsi que les recuits faits sur le matériau de départ seront donc faits par des processus de compensation et non par addition d'impuretés.

II.2 - Recuits et caractérisation du matériau

Sur une tranche du lingot de PbSe coupée à la scie à fil, on clive des plaquettes suivant les plans $\{100\}$ dont les dimensions typiques sont $1 \times 2 \times 3$ mm. C'est sur ces plaquettes qu'on fera les opérations de recuit, mesures d'effet Hall et diffusion.

Pour les échantillons d'effet Hall, les contacts ont été réalisés par nickelage électrolytique. On soude ensuite à l'indium pur par des fils d'or de $\phi = 0.1$ mm de diamètre. Les contacts réalisés de cette façon présentent parfois des résistances importantes. On les "guérit" en faisant passer une forte impulsion de courant produit par la décharge d'un condensateur.

Dans la plupart des cas, on mesure l'effet Hall et la résistivité électrique à 300°K et 77°K . Sur les échantillons utilisés pour l'étude de l'effet photo-magnéto-électrique on a fait ces mesures à température variable entre 15°K et 300°K . Pour ce faire, on a utilisé un cryostat de caractéristiques similaires à celui décrit dans le troisième chapitre.

Les échantillons après croissance sont en général de type N avec une concentration de porteurs de l'ordre de quelques 10^{18} cm^{-3} . On a fait sur quelques-uns des expériences de recuit dans un four construit à cet effet ⁽²⁵⁾. Il consiste en un tube d'acier inoxydable entouré d'un enroulement de fil thermocoax. Deux sources de courant différentes alimentent chaque moitié du four et, par un système de régulation proportionnelle, on arrive à ajuster la température dans chaque zone à $\pm 1.2^\circ\text{C}$. Le profil des températures indique que, pour les températures de travail, on dispose de deux paliers de température d'une longueur de 10 cm. Les recuits se font à pression de sélénium constante.

Pour choisir les températures de l'échantillon et du bouilleur de sélénium⁽²⁶⁾, on se réfère aux diagrammes donnés par K. IGAKI et N. OHASHI⁽⁵⁾. Sur ces diagrammes on peut déterminer, à partir de la température de l'échantillon et, sachant la concentration de porteurs qu'on veut atteindre, la pression de sélénium qu'il faut avoir dans l'enceinte. Ces recuits se font dans des tubes de quartz nettoyés et étuvés et ensuite fermés sous un vide de 10^{-6} mm Hg. A une extrémité du tube on loge les échantillons à recuire dans de la laine de quartz pour éviter les contacts échantillon-échantillon ou échantillon-quartz. A l'autre bout, on place quelques boules de Se pur.^(6N).

Les recuits de PbSe sont des processus assez longs, typiquement de l'ordre de la semaine ou plus. Ceci du fait que les coefficients d'interdiffusion des composants sont assez faibles. Pour le Se et une température d'échantillon de 500°C, ce coefficient est de l'ordre de 10^{-8} cm²/sec.^(27,28)

Dans les recuits réalisés dans notre laboratoire aussi bien que sur ceux faits par M. MOULIN, nous trouvons les résultats déjà décrits par IGAKI et OHASHI⁽⁵⁾, à savoir qu'il existe une concentration de porteurs de l'ordre de $5 \times 10^{17} - 10^{18}$ /cm³ pour laquelle la mobilité présente les plus grandes valeurs. Quand on amène l'échantillon par le recuit à des concentrations inférieures ou très supérieures, la mobilité décroît. Cette variation peut s'expliquer si on admet que les processus de recuits tels qu'ils ont été réalisés n'améliorent pas le cristal du point de vue densité des défauts, mais ils les compensent par des défauts qui produisent des porteurs de signe opposé.

Ceci pour bien insister sur le fait que dans nos expériences la concentration des porteurs n'est pas un indice de pureté ou de perfection cristalline. Les auteurs japonais cités plus haut ont constaté, en plus, que la densité d'imperfections dans la périodicité cristalline est fonction de "l'histoire thermique" de l'échantillon.

La métallurgie de PbSe est très délicate et il reste encore énormément à faire dans ce domaine, la preuve étant qu'on a pu produire du PbTe⁽⁴⁾ de faible concentration de porteurs et dont la mobilité ne se sature pas à basse température et atteint des valeurs de l'ordre de $10^6 \text{ cm}^2/\text{v}/\text{sec}$, à 4,2°K.

II.3 - Préparation des jonctions p-n et montage des diodes.

Le processus de diffusion des jonctions p-n est de même nature que celui des recuits déjà décrits. Les températures seront différentes et on arrête le processus avant que l'équilibre soit atteint.

Toutes nos diffusions ont été faites sur des plaquettes de type N. Les températures de l'échantillon (source chaude) et du bouilleur de Se (source froide) sont 500°C et 450°C respectivement. Toutes nos diffusions ont été réalisées dans les mêmes conditions de température, la durée de diffusion variant entre 10 minutes et 30 minutes. Pour la température de source froide utilisée, la concentration de porteurs calculée en surface est de $7 \times 10^{18}/\text{cm}^3$.

La température de l'échantillon à diffuser détermine la vitesse à laquelle se fera la diffusion. En effet, le coefficient de diffusion suit la loi :

$$D = D_0 \exp (-Q/kT) \quad (29) \quad \text{.} \quad (\text{II.2})$$

où pour le Se dans le PbSe

Q : énergie d'activation $\approx 0,79$ eV.

T : température de l'échantillon.

Dans nos conditions expérimentales $D \sim 10^{-8}$ cm²/sec.

Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement au Laboratoire de Magnétisme et Physique du Solide par H. RODOT et H. ABRALES en diffusant des plaquettes sous des pressions différentes de sélénium et en mesurant ensuite la profondeur de la jonction par la méthode de la pointe chaude. Pour faire le calcul, on suppose que la diffusion suit la loi de Fick dont la solution est :

$$C(x,t) - C_1 = (C_S - C_1) \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right] \quad (\text{II.3})$$

où $C(x,t)$: concentration à une distance x de la surface au temps t .

C_S : concentration en surface en admettant l'équilibre à l'interface solide-vapeur.

C_1 : concentration initiale.

Dans le quatrième chapitre, nous montrons un calcul de profil chimique d'une jonction de PbSe calculé avec ces formules.

Les profondeurs de jonction dépendent aussi de C_1 . Les valeurs obtenues dans nos expériences sont toujours de quelques dizaines de microns pour les températures utilisées. Une fois le temps de diffusion écoulé, on trempe rapidement le tube contenant les plaquettes dans l'eau. Cet abaissement brusque de la température a pour effet de geler le processus et d'empêcher l'exodiffusion de Se. En effet, à température ambiante, les coefficients de diffusion sont extrêmement faibles.

Une des plaquettes diffusée est polie en biseau avec un angle de 5° pour mesurer la profondeur de jonction. On le fait à l'aide d'un micromanipulateur qui commande un fil de platine chauffé. Cette méthode dite de la pointe chaude permet de connaître le type du point de contact.

Le reste des plaquettes est doré électrolytiquement car l'indium qu'on utilise pour souder les fils d'amenée de courant fait un contact redresseur sur le type P. Le côté N est soudé directement à l'indium sur l'embase. (30)

Le PbSe est un matériau qui se clive facilement suivant les plans cristallographiques $|100|$. Il suffit d'exercer une légère pression sur le matériau avec une lame de rasoir pour obtenir le clivage. C'est par cette méthode que l'on découpe des diodes dont les dimensions typiques sont : longueur $500\ \mu$, largeur $200\ \mu$ et épaisseur $250\ \mu$.

Les diodes sont ensuite soudées sur des embases de transistor dorées de type TO 18 et TO 46. Les soudures se font à l'indium et il faut prendre soin de ne pas monter au-delà de 180°C . On utilise la stéarine comme mouillant. Pour éviter l'oxydation des surfaces, on a construit une boîte à souder sous gaz neutre ou sous hydrogène. Une fois les diodes soudées, on les lave au benzène et à l'alcool éthylique pur.

II.4 - Caractéristiques électriques des diodes.

Les caractéristiques courant-tension des diodes ont été mesurées à l'aide d'un traceur de caractéristiques Tektronix modèle 575. Ces mesures ont été faites systématiquement à 300°K et 77°K . Dans quelques cas des mesures à température variable ont été réalisées ainsi qu'à la température de l'hélium liquide.

On a noté d'une part que les caractéristiques électriques pour des diodes faites sur un même substrat ne dépendent pas de la profondeur de la jonction. Ceci a été vérifié, par exemple, pour des diodes de la série 4. On a fait sur ces plaquettes quatre diffusions de temps différents qui ont donné des jonctions entre 15 et 60 μ de profondeur.

D'autre part, on observe une dépendance des caractéristiques en fonction de :

- i) la concentration de porteurs du matériau de base (ceci est surtout vrai à haute température, $\geq 300^\circ\text{K}$).
- ii) l'état de surface qui peut donner lieu à d'importants courants de fuites.

a) Température ambiante.

Pour le matériau qui a le moins de porteurs (lingot 8), les diodes ne présentent pas de caractéristiques de redressement à température ambiante. Cette jonction de type ohmique évolue progressivement vers les caractéristiques typiques de la diode idéale au fur et à mesure que la concentration de porteurs du matériau de base augmente. Rappelons que toutes les diffusions ont été réalisées dans les mêmes conditions de température. Les couches diffusées ne sont donc pas très différentes du point de vue de leurs propriétés électriques en surface. Les différences observées sont dues aux matériaux de base utilisés.

La figure 11.3 montre les caractéristiques électriques à 300°K pour les diodes 8A06 (matériau de départ $n = 16 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ à 300°K et 5A12 (matériau de départ $n = 6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ à 300°K).

Cette différence peut s'expliquer si on remarque que la largeur de la région de transition électrique n'est pas la même dans chaque cas. Pour la diode 8A06 (peu dopée) cette zone est suffisamment large pour que les porteurs se recombinent dans la région dépeuplée même. D'autre part, des mesures de durée de vie par effet PME montrent que ^{pour} le matériau à faible nombre de porteurs et à basse mobilité, c'est-à-dire très compensé, la durée de vie est plus courte. Ceci veut dire que la longueur de diffusion pour les porteurs minoritaires dans ce matériau est plus faible.

L'absence de redressement dans ces jonctions est liée à la recombinaison des porteurs dans la région dépeuplée.

Dans les diodes dont le matériau de départ est moins compensé, la région de transition est plus abrupte et, comme les longueurs de diffusion des porteurs sont plus grandes, il peut y avoir injection de porteurs minoritaires à haute température. Il n'est pas exclu qu'il existe un taux de recombinaison non nul dans la région dépeuplée de ces diodes, mais cette recombinaison ne serait pas le processus dominant.

b) Courants de fuite.

Les caractéristiques électriques des diodes de PbSe non décapées présentent, à basse température, un comportement assez aléatoire. En effet, indépendamment du substrat utilisé, on peut trouver des résistances de fuites de l'ordre de quelques ohms.

On a constaté expérimentalement qu'un décapage systématique permet d'améliorer nettement les caractéristiques électriques. La meilleure valeur de résistance

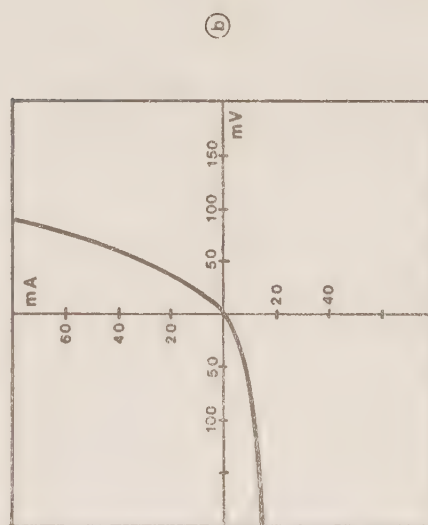
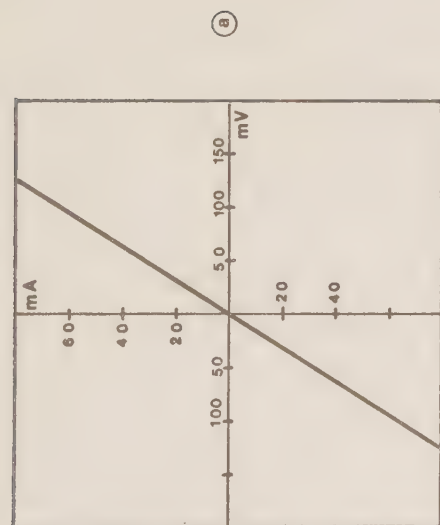


FIGURE II.3 - Caractéristiques électriques à 300°K.
a) diode 8A06, b) diode 5AL2.

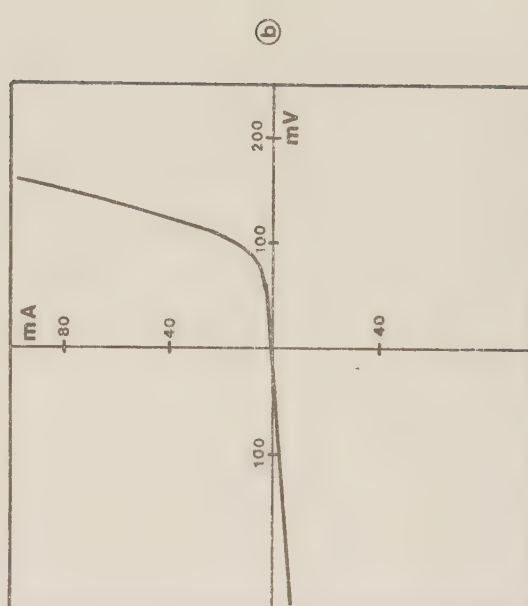
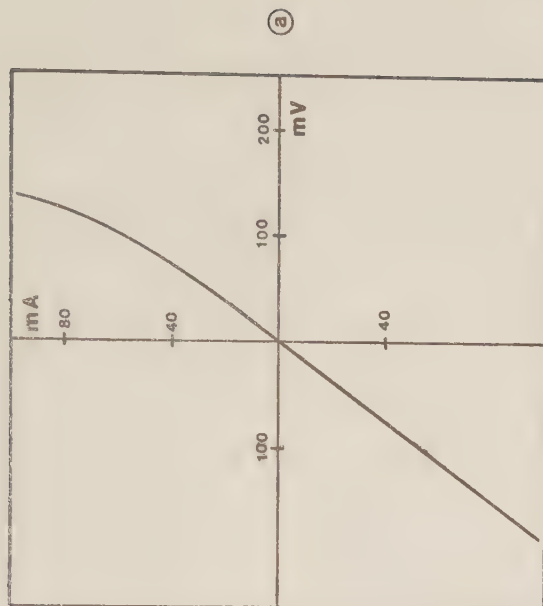


FIGURE II.4 - Caractéristiques électriques à 77°K pour la diode 3D19
a) dans decaper, b) après 4 minutes de decapage.

dynamique trouvée à 77°K. à polarisation nulle, est de $R_d = 5000 \Omega$ pour une diode dont la surface est de 10^{-3} cm^2 , ce qui nous donne $R_d A \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Diode 7A26). La valeur typique de R_d pour des diodes de même surface et à la même température est $R_d \sim 10^3 \Omega$;

L'origine de ces courants de fuite importants semble être donc des dislocations introduites en surface par le clivage mécanique et elles disparaissent lorsqu'on enlève par décapage une couche de l'ordre de 10μ .

La solution de décapage utilisée⁽³¹⁾ est un mélange de cinq parties de KOH saturé, cinq parties d'éthylène glycol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) et une partie de H_2O_2 à 110 volumes. La solution doit être utilisée à 35°C approximativement où la vitesse d'attaque est de 1 à 3 μ par minute.

On opère par décapages successifs d'une minute en contrôlant les caractéristiques électriques après chaque décapage. On arrête le processus quand il n'y a plus évolution des caractéristiques.

La figure II.4 nous montre les caractéristiques électriques à 77°K pour la diode 3D19 avant et après quatre minutes de décapage.

Pour les diodes décapées, jusqu'à ce que les caractéristiques n'évoluent plus, on peut exprimer celles-ci par la relation :

$$I = I_S \left(\exp \frac{eV}{\beta kT} - 1 \right) + \frac{V}{R_f} \quad (\text{II.4})$$

où I_S : courant de saturation.

R_f : résistance de fuite en parallèle avec la jonction.

$\beta \sim 2$: facteur qui tient compte de la recombinaison dans la région de transition.

La figure II.5 représente la caractéristique électrique courant-tension pour la diode 7A26 calculée à partir de la relation II.4. On voit que pour les faibles injections un très bon accord existe avec les valeurs expérimentales.

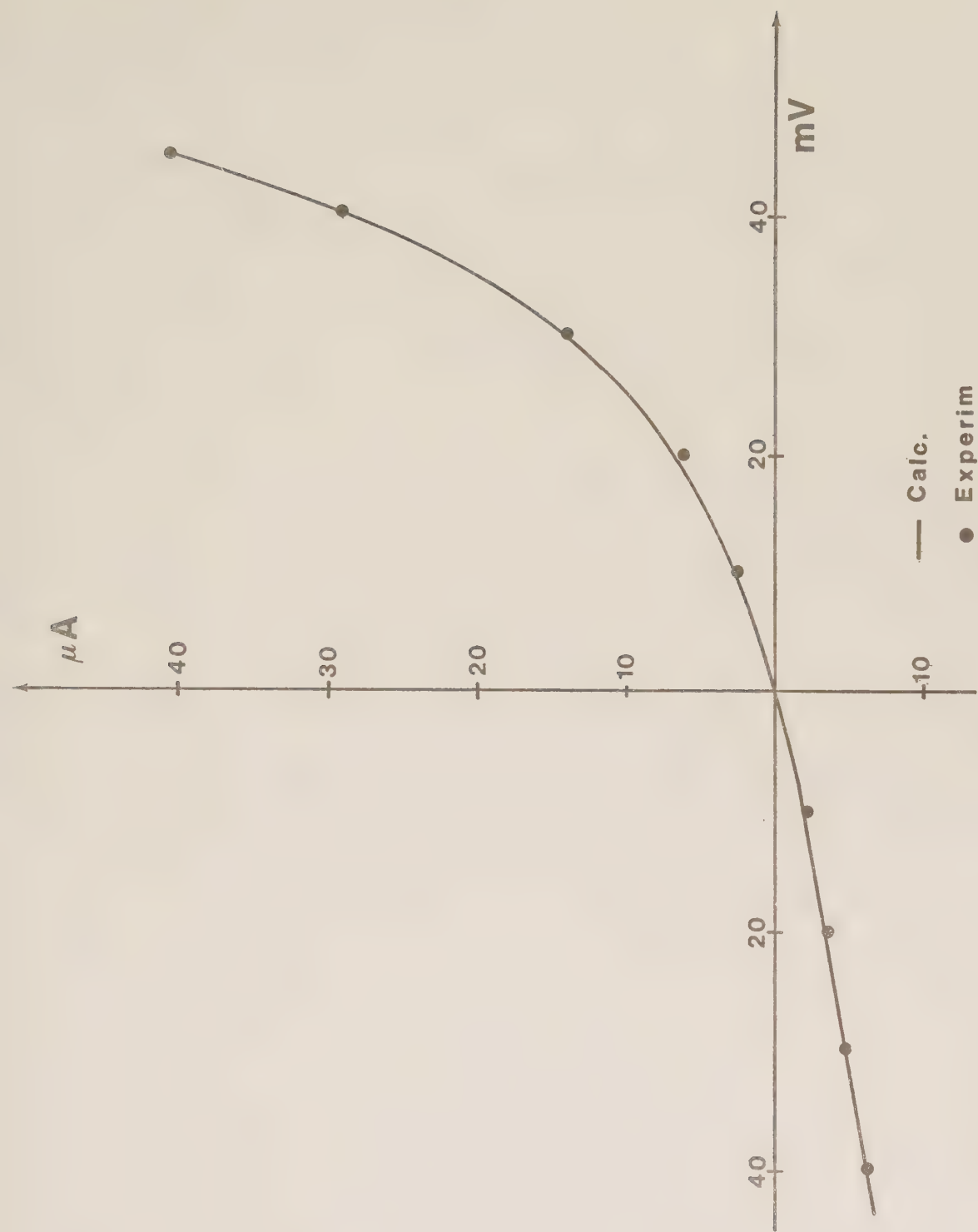


FIGURE 11.5 - Caractéristiques tension-courant pour la diode 7A26 à 77°K. Points expérimentaux et courbe

théorique calculée à partir de :

$$I = I_S \left(\exp \frac{eV}{\beta kT} - 1 \right) + \frac{V}{R_f} \quad \text{avec } I_S = 1,25 \mu A, R_f = 8000 \Omega \text{ et } \beta = 2.$$

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.1 - Cryostat à température variable.

L'étude sur les propriétés photoélectroniques des diodes de PbSe a été faite en fonction de la température. Le domaine de température de travail s'étend de 8°K à la température ambiante.

On a utilisé pour ces études, un cryostat à température variable à circulation de fluide cryogénique qui refroidit un support sur lequel les diodes sont appliquées. Ce cryostat est une copie du modèle "Cryocirc" fabriqué par la société Coderg.

La figure III.1 nous montre un schéma du cryostat. La canne centrale plonge dans un bouteille contenant l'hélium liquide. Une pompe primaire mécanique Alcatel, type 2008, à récupération étanche, pompe le fluide. Celui-ci refroidit le support en cuivre et repart par le serpentín (qui sert de cache froid) vers la canalisation de récupération. Une vanne pointeau dans le circuit de pompage permet de régler le débit d'hélium et d'approcher la température de travail.

On fait un vide primaire dans l'enceinte de travail avec une pompe primaire à palettes. Le couvercle du cryostat est pourvu de quatre fenêtres optiques, ce qui permet l'étude de quatre diodes sans avoir à démonter l'ensemble.

Les amenées de courant sont sur la platine inférieure du cryostat. Dans nos expériences nous avons utilisé, soit du câble coaxial miniature pour le régime impulsif, soit du câble bifilaire blindé.

Pour la mesure et la régulation de la température nous avons utilisé des thermocouples Cu-Au : 2% Co de 0,1 mm de diamètre. Un double système de thermocouple permet d'en utiliser un pour la mesure de la température de l'échantillon et l'autre pour la régulation de la température.

Le thermocouple de mesure est soudé sur l'embase de la diode avec de la soudure à bas point de fusion (45°C). Ceci donne une mesure très correcte de la température de la diode, étant donnée la forte conductibilité thermique de PbSe ($0,1 \text{ W cm}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ à 77°K et près de $1 \text{ W mm}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ à 10°K). On insère une plaque d'indium entre l'embase et le support en cuivre pour améliorer le contact thermique. Le tout est enrobé de laque d'argent. Avec ce système de fixation on trouve une différence de température de l'ordre de 2 à 3 degrés entre l'embase et le support, à la température de l'hélium.

La température de référence pour les thermocouples est celle du point d'ébullition de l'azote. La différence de potentiel est mesurée par un pont d'opposition électronique Medistor type A 50. Le thermocouple de mesure a été étalonné aux températures de l'azote, de l'hydrogène et de l'hélium liquide. La résistance chauffante utilisée pour réguler la température est traversée par un courant proportionnel à l'écart entre la température désirée et celle mesurée. La figure III.2 nous montre le schéma de fonctionnement.

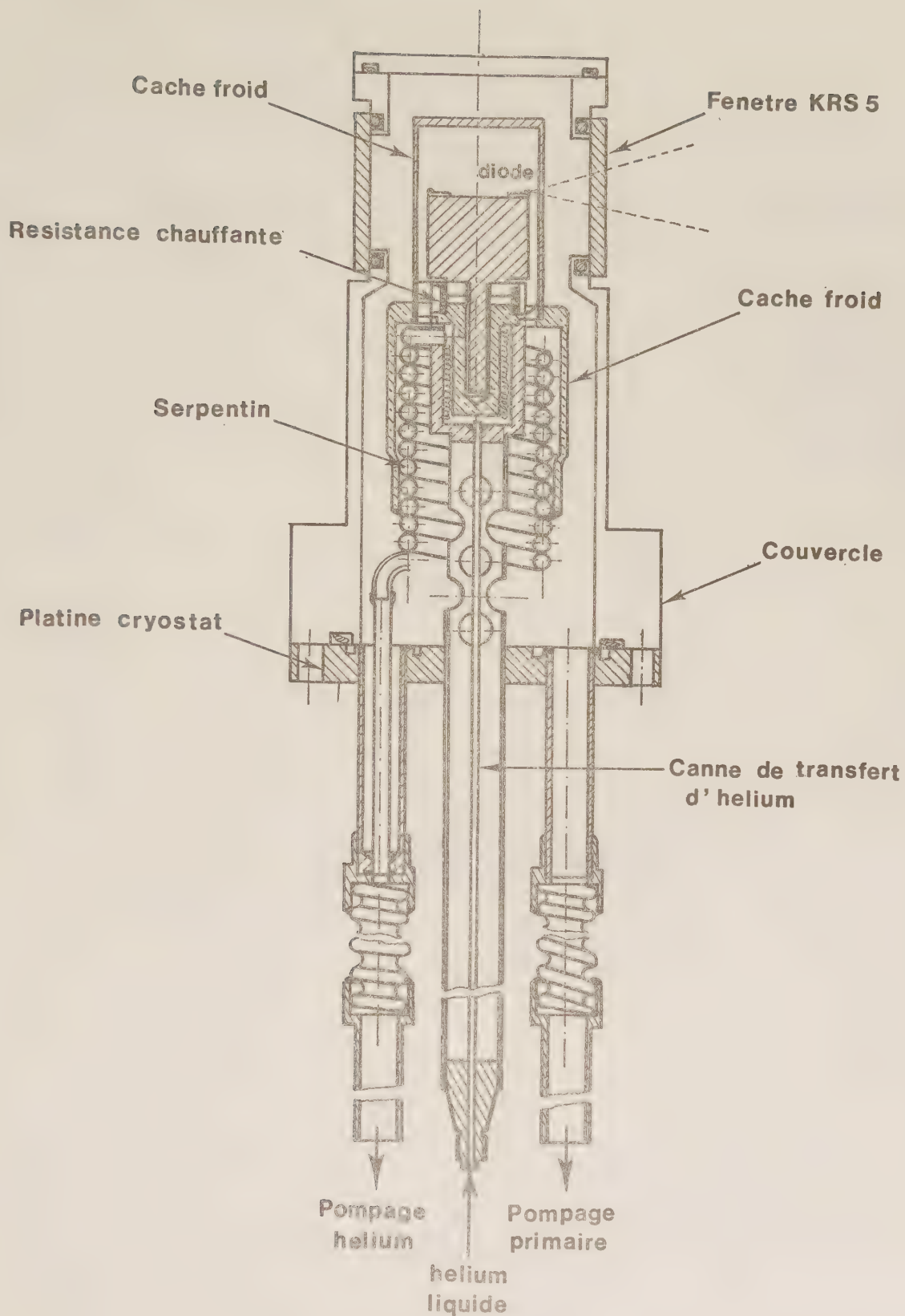


FIGURE III.1 - Cryostat à circulation d'hélium. Le débit de l'hélium permet d'ajuster la température de la diode.

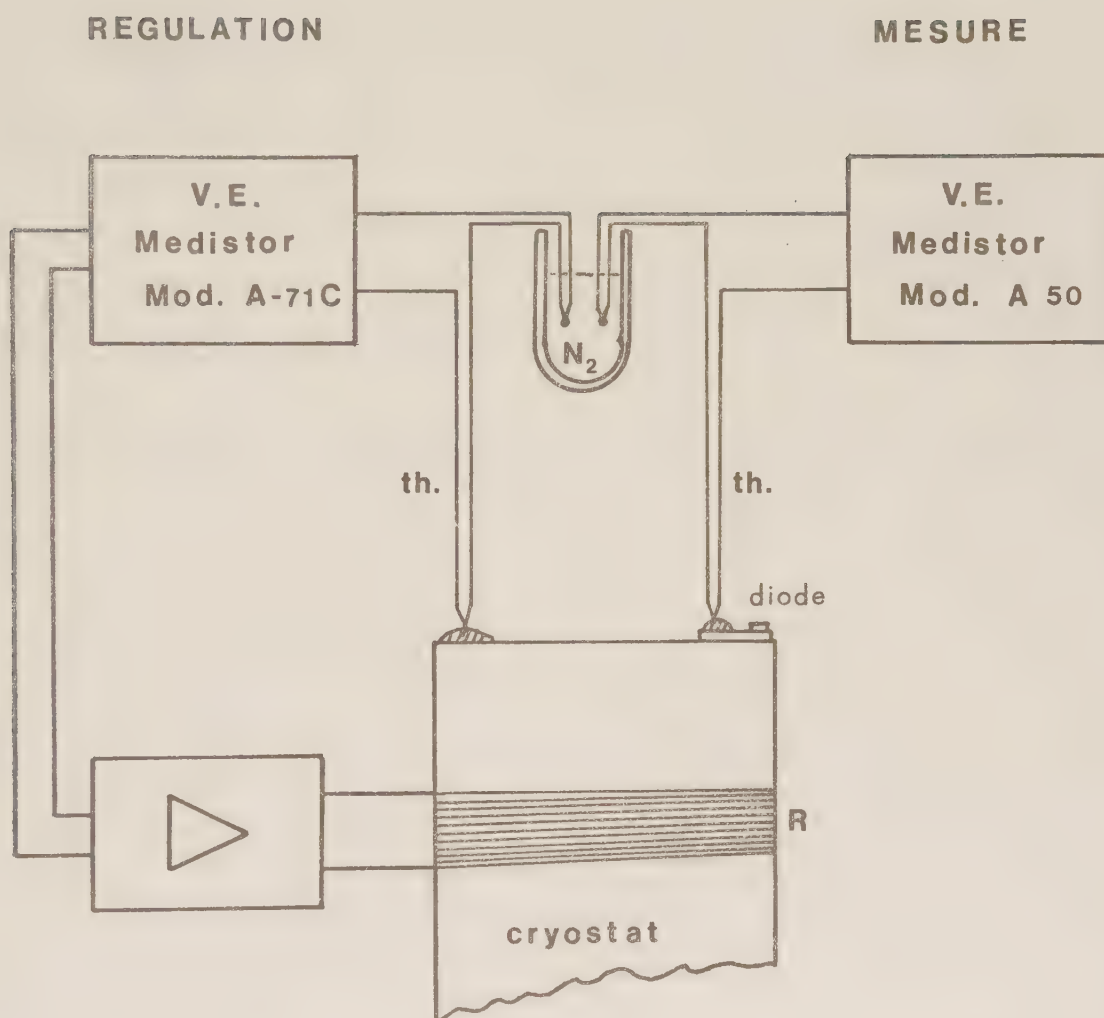


FIGURE III.2 - Système de régulation de température.

La température est stable à 1/10 de degré près pendant une heure. C'est ce dispositif qui nous a permis de mesurer le déplacement des modes laser en fonction de la température. (Chapitre V).

La résistance chauffante utilisée est constituée d'une dizaine de fils de manganine de 50 μ de diamètre isolés. Ces fils entourent le support en cuivre du cryostat et ils peuvent dissiper 10 W.

III.2 - Montage pour l'étude de l'effet photovoltaïque.

a) Optique.

La figure III.3 nous montre schématiquement le montage optique utilisé pour l'étude de l'effet photovoltaïque.

La source utilisée est un globar. Avant le monochromateur, la lumière est filtrée à l'aide d'un jeu de filtres optiques Perkin-Elmer qui nous permet de travailler entre 2 et 16 μ de longueur d'onde. Le monochromateur utilisé est un CODERG, modèle S.V. et on travaille avec des réseaux Bau: ~~ch~~ et Lomb de 150 et 75 t/mm.

A la sortie du monochromateur, un système de miroirs permet d'envoyer le faisceau soit sur la diode qui est dans le cryostat à température variable, soit sur un thermocouple Perkin-Elmer de réponse connue qui sert de référence en énergie. Les spectres seront donc faits à énergie constante, l'énergie entre chaque point de mesure étant typiquement de 5 meV.

b) Electronique.

La lumière de la source est modulée à 150 Hz par un modulateur mécanique. On a choisi cette fréquence parce qu'on a constaté qu'à 13 Hz, il s'ajoutait au signal photovoltaïque un signal thermoélectrique qui déformait le spectre de photodétection.

La détection est opérée par un amplificateur synchrone Princeton Applied Research, modèle HR_8.

III-3 : Montage pour l'étude de l'effet laser.

a) Optique.

Pour l'étude de l'effet laser, on se sert du même cryostat à température variable et du même monochromateur, cette fois utilisé en spectromètre, un miroir elliptique hors d'axe à 90° renvoie le faisceau sur un détecteur refroidi à l'hélium. On a utilisé des détecteurs Ge : Hg et Ge : Cu pour l'étude des diodes laser $Pb_{1-x}Sn_xSe$. La figure III.4 nous montre le schéma optique de l'expérience.

b) Electronique.

L'effet laser est étudié en régime impulsionnel. Les impulsions de courant qui traversent les diodes ont une largeur typique de 200 n sec à 1 μ sec. l'intensité pouvant varier entre 0 et 25 ampères.

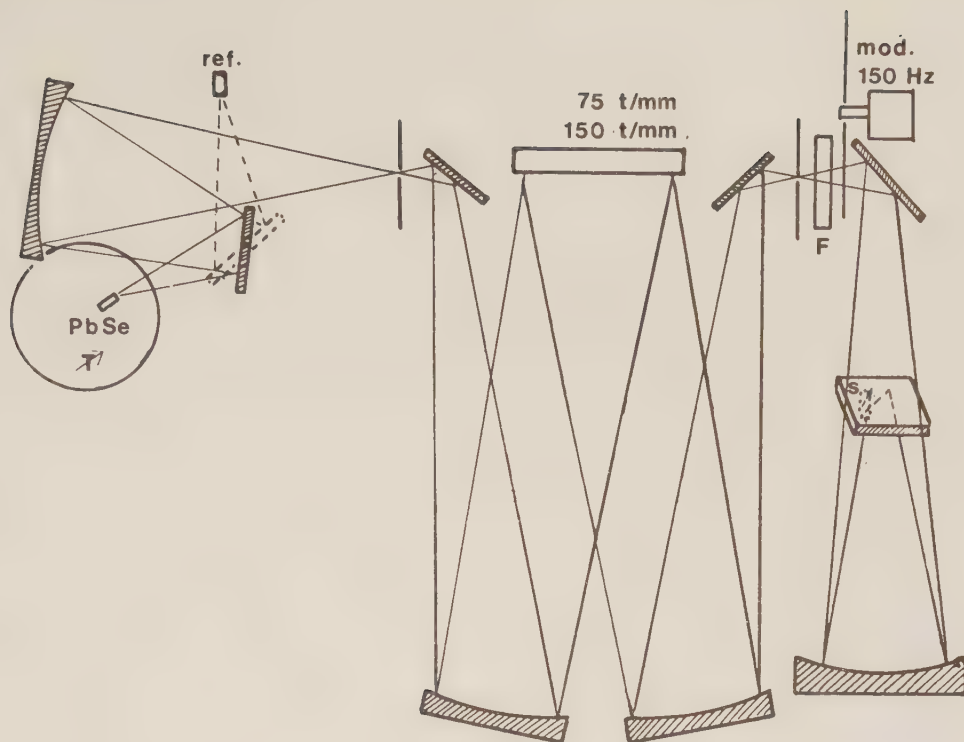


FIGURE III.3 - Montage optique pour l'étude de l'effet photovoltaïque.

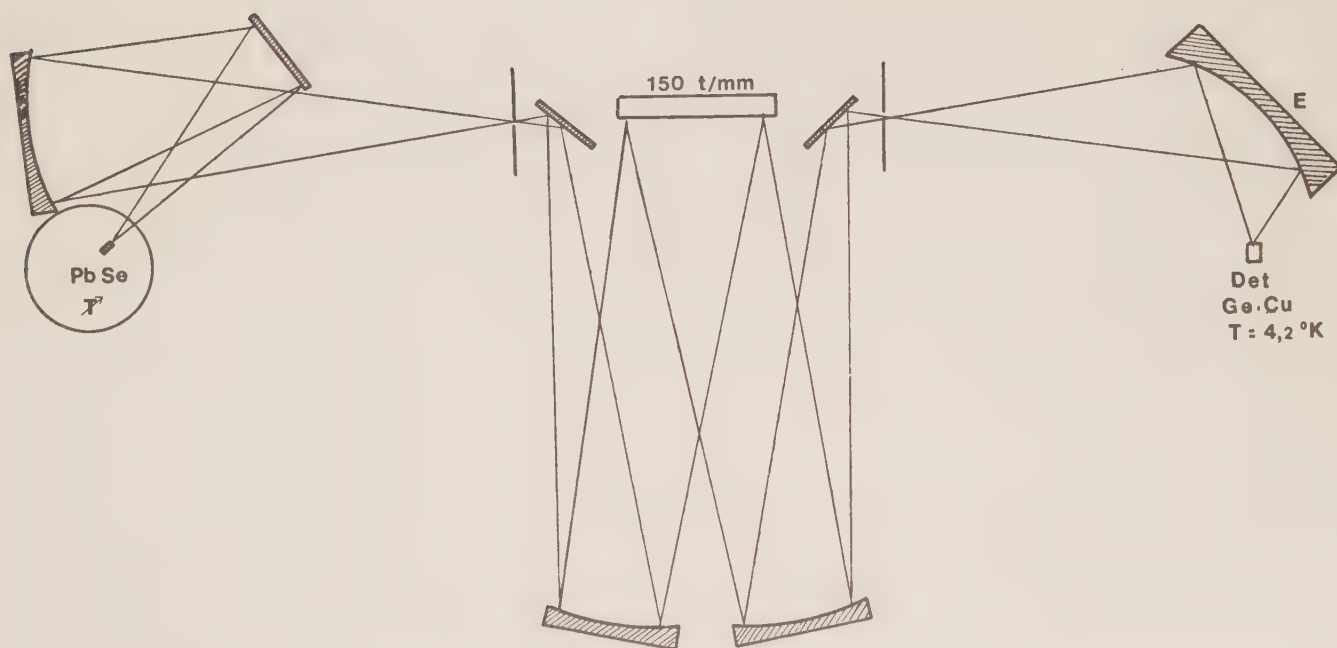


FIGURE III.4 - Montage optique pour l'étude de l'effet laser.

La plupart des expériences ont été faites avec un générateur d'impulsions Velonex, modèle 380 qui possède un tiroir d'une impédance caractéristique de $12,5\Omega$. Pour faire parvenir les impulsions jusqu'à la diode, nous avons construit une ligne souple de même impédance qui ne déforme pas l'impulsion.

La détection du signal donné par le détecteur refroidi est faite à l'aide d'un amplificateur à porte construit dans notre atelier d'électronique par M. BRAS. Cet amplificateur permet de travailler à fréquence de répétition variable jusqu'à 10 KHz et on peut ajuster la largeur de la porte de détection entre 50 n sec et 100 μ sec, et sa phase par rapport au signal de synchronisation d'une façon continue.

III.4 - Effet photo-magnéto-électrique.

Pour l'étude des durées de vie des porteurs minoritaires par effet PME, nous avons placé nos échantillons dans le cryostat à température variable. Un cache opaque placé devant l'échantillon permet d'éclairer une surface connue. L'échantillon est isolé électriquement du support en cuivre par une fine plaque de saphir métallisé. La mesure de la température se fait à l'aide d'un thermocouple soudé sur le saphir.

La source lumineuse employée est un laser He Ne et la fréquence de modulation est 480 Hz. La mesure de la puissance lumineuse reçue par l'échantillon est faite en se servant du cache opaque placé devant un détecteur calibré.

Le champ magnétique variable est fourni par un électro-aimant (champ maximum 3500 Gauss) dont les pôles viennent s'appliquer sur les faces du cryostat.

La détection de la tension PME est faite par un amplificateur synchrone Princeton Applied Research, modèle HR 8.

CHAPITRE IV

EFFET PHOTOVOLTAIQUE

IV.1 - Rappel théorique-

Pour ce qui est du coefficient d'absorption, l'effet d'une vibration électromagnétique dont la longueur d'onde est grande par rapport à la longueur d'onde associée à l'électron dans le cristal, peut être traité d'une façon semi-classique⁽³²⁾. C'est-à-dire que l'électron sera soumis aux lois de la statistique quantique et le champ électromagnétique à celles de l'électromagnétisme classique.

Dans ces conditions, on peut montrer que la probabilité de transition pour un électron entre deux états i et f est proportionnelle à :

$$|M_{if}|^2 = \left| \int \psi_f^* P \psi_i dr \right|^2 \quad (\text{IV.1})$$

où M_{if} est l'élément de matrice de la transition, ψ_i et ψ_f sont les fonctions d'onde de l'électron dans l'état initial et final et P l'opérateur moment.

Si ψ_i et ψ_f sont des fonctions de Bloch et $\hbar k_{\text{phot}}$ est le moment du photon incident, l'intégrale IV.1 sera nulle, sauf si :

$$\hbar k_f - \hbar k_i = \hbar k_{\text{phot}} \quad (\text{IV.2a})$$

Ce type de transition est appelé vertical car, dans un schéma de bandes qui donne l'énergie de l'électron en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$, elle se passe pratiquement pour une même valeur de $\vec{k}$.

Néanmoins, des transitions où le moment de l'électron ne se conserve pas peuvent se produire. Dans ce cas, pour assurer la conservation du moment total dans la transition, il faut faire appel à des vibrations du réseau ou à des centres d'impuretés. En effet, la différence de vecteur d'onde entre l'état initial et final de l'électron est transférée au réseau, soit par un phonon, soit par une impureté. La conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_f = E_i + h\nu_{\text{phot}} \quad (\text{IV.2b})$$

le matériau étant transparent pour des photons dont la longueur d'onde est supérieure à hc/E_G , où E_G est l'énergie de la bande interdite.

Quand on éclaire une diode avec des photons d'énergie supérieure à la bande interdite (Fig.IV.1), ces photons créent des paires électron-trou⁽³³⁾ qui peuvent diffuser vers la jonction. Dans le cas de la figure, on a représenté la création d'un trou du côté N de la jonction. Toutes les paires créées dans une région voisine de la jonction, c'est-à-dire à une distance de l'ordre de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, pourront l'atteindre et seront séparées par le champ électrique créé par la charge d'espace. De ce fait apparaîtra, en circuit ouvert, une tension dont le sens est direct. Cette tension est appelée photovoltage et elle est proportionnelle à l'intensité lumineuse seulement dans le cas de faibles éclairagements.

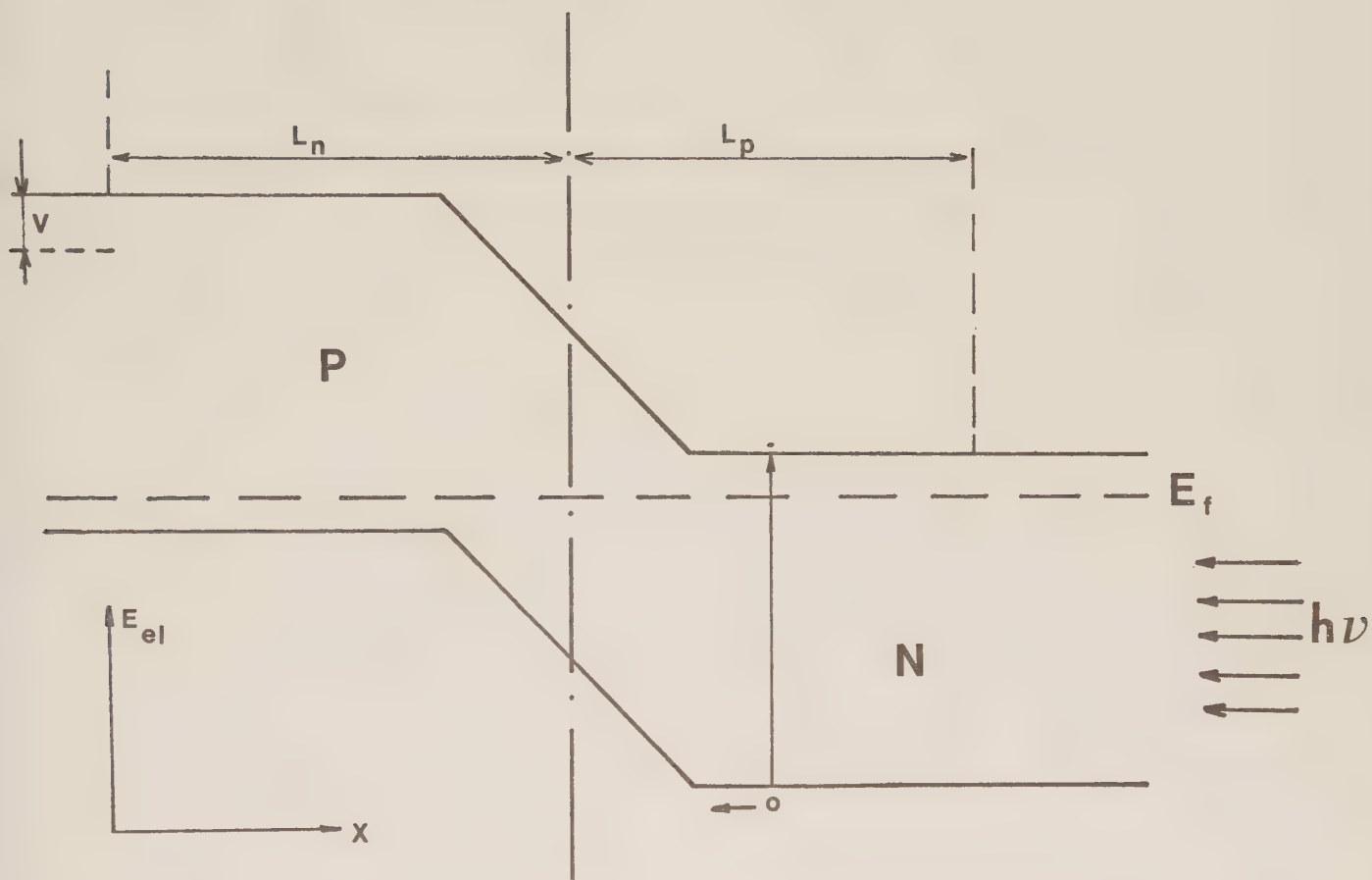


FIGURE IV.1 - Jonction p-n à l'équilibre . L_n et L_p : longueurs de diffusion des électrons et des trous respectivement.

La mise en équations du phénomène a été faite par R. CUMMEROW⁽³⁴⁾. Il a traité le problème à une dimension en utilisant la théorie de la recombinaison de SHOCKLEY et READ⁽³⁵⁾. Son étude est faite dans le cas des diodes dont les côtés N et P sont non dégénérés, c'est-à-dire que le coefficient d'absorption à une certaine énergie est le même dans tout le volume du cristal.

Pour une diode éclairée par le côté N, la génération nette de trous dans le matériau N peut s'écrire :

$$G = \frac{p_N}{\tau_p} + g(x) - \frac{p}{\tau_p}$$

où p_N : concentration de porteurs minoritaires à l'équilibre thermique.

p : concentration de porteurs minoritaires hors d'équilibre.

$g(x)$ génération de porteurs minoritaires due à la lumière dans le matériau N à une distance x de la jonction.

τ_p : durée de vie des porteurs minoritaires.

Cette génération nette de trous n'est autre chose que la divergence de la densité de courant de trous divisée par la charge électronique. On a donc :

$$G = \frac{1}{e} \frac{\partial I_p}{\partial x}$$

où e : charge électronique.

I_p : densité de courant de trous.

et, comme le terme important dans le courant de porteurs minoritaires est celui dû à la diffusion, on obtient :

$$\frac{p_N}{\tau_p} + g(x) - \frac{p}{\tau_p} + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{IV.3})$$

où

$D_p = L_p^2 / \tau_p$: coefficient de diffusion des trous
 et L_p : longueur de diffusion des trous.

On peut établir une équation analogue pour les électrons du côté P de la jonction.

Pour résoudre l'équation de diffusion IV.3, il faut expliciter le facteur $g(x)$. CUMMEROW démontre que dans le cas où on a une efficacité quantique de 1, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'absorption sur les porteurs libres ou sur les phonons:

$$g(x, \nu) = \alpha_\nu H_S \exp \left[-(x-d)\alpha_\nu \right] \quad (\text{IV.3})$$

où

H_S : nombre de photons d'énergie $h\nu$ qui tombent sur la surface N de la diode par cm^2 et par seconde.

α_ν : coefficient d'absorption dû aux transitions interbandes dans le matériau pour une énergie $h\nu$.

d : profondeur de la couche N.

x : Distance mesurée de la jonction vers la surface N de la diode ($x > 0$ pour le côté N).

En supposant que le champ électrique créé par la charge d'espace s'étend de $\pm \delta$ autour de $x = 0$, on peut résoudre IV.3. En imposant les conditions aux limites :

à $x - \delta = 0$; $p = p_N \exp \left(\frac{eV}{kT} \right)$ où V : tension de polarisation

à $x = d$; $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$

on trouve une expression pour $p(x)$.

La valeur du photocourant dû aux trous est obtenue en calculant :

$$I_p(0) = -eD_p \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{IV.4})$$

Avec les conditions aux limites données plus haut, il résulte :

$$I_p(0) = \frac{ep_N}{\tau_p} L_p \left| \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right| \operatorname{th}\left(\frac{d}{L_p}\right) - \frac{eL_p H_S \alpha_v}{(\alpha_v L_p)^2 - 1} \exp(-d\alpha_v) \left| \frac{\alpha_v L_p \exp(\alpha_v d)}{\operatorname{ch}\left(\frac{d}{L_p}\right)} - \alpha_v L_p \operatorname{th}\left(\frac{d}{L_p}\right) \right| \quad (\text{IV.5})$$

On obtient une équation analogue pour les électrons du côté P. Le photocourant sera la somme du courant de trous et du courant des électrons. Si la diode est en circuit ouvert, $I_n(0) + I_p(0) = 0$ nous permet de calculer la valeur du photovoltage engendré.

Pour la diode représentée dans la figure IV.1, le photocourant sera donné essentiellement par les trous du côté N sauf pour les valeurs de α très faibles. On peut donc calculer un spectre de photodétection à partir de (IV.5) connaissant $\alpha(v)$, L_p et d .

Nous allons voir quelle serait l'allure des spectres dans deux cas :

- a) $L_p < d$
- b) $L_p \gg d$

La figure IV.2 nous montre le coefficient d'absorption pris dans le calcul et les courbes de photovoltage qui en résultent. On a pris un coefficient d'absorption qui a une allure exponentielle en dessous d'une certaine énergie E , l'énergie caractéristique de cette exponentielle est celle observée expérimentalement dans le PbSe. On a aussi admis que τ_p est le même en surface qu'en volume. On voit dans la figure que le paramètre important dans la forme de la courbe est L_p/d . Le pic observé est d'autant plus grand que ce coefficient est plus petit et tend à s'effacer à partir des valeurs de l'ordre de 1 et supérieures.

D'autre part, la courbe de photovoltage suit celle du coefficient d'absorption jusqu'à l'énergie pour laquelle $\alpha d \sim 1$. Ainsi, l'effet photovoltaïque nous renseigne sur le coefficient d'absorption.

Signalons, pour finir avec ce rappel théorique, qu'un pic de photodétection peut apparaître aussi quand la vitesse de recombinaison en surface est plus grande que celle de volume. On élimine cet inconvénient en décapant les surfaces qui seront éclairées. Avec de tels décapages, on arrive en général à se placer dans les conditions décrites par la formule (IV.4) où il a été supposé une seule durée de vie.

D'autre part, ces spectres peuvent être profondément modifiés quand on tient compte d'autres phénomènes tels que la recombinaison radiative des porteurs excités ou du fait que le coefficient d'absorption à une énergie donnée n'est pas constant dans tout le volume de la diode. Nous verrons que ces phénomènes sont déterminants dans le comportement des diodes photovoltaïques de PbSe.

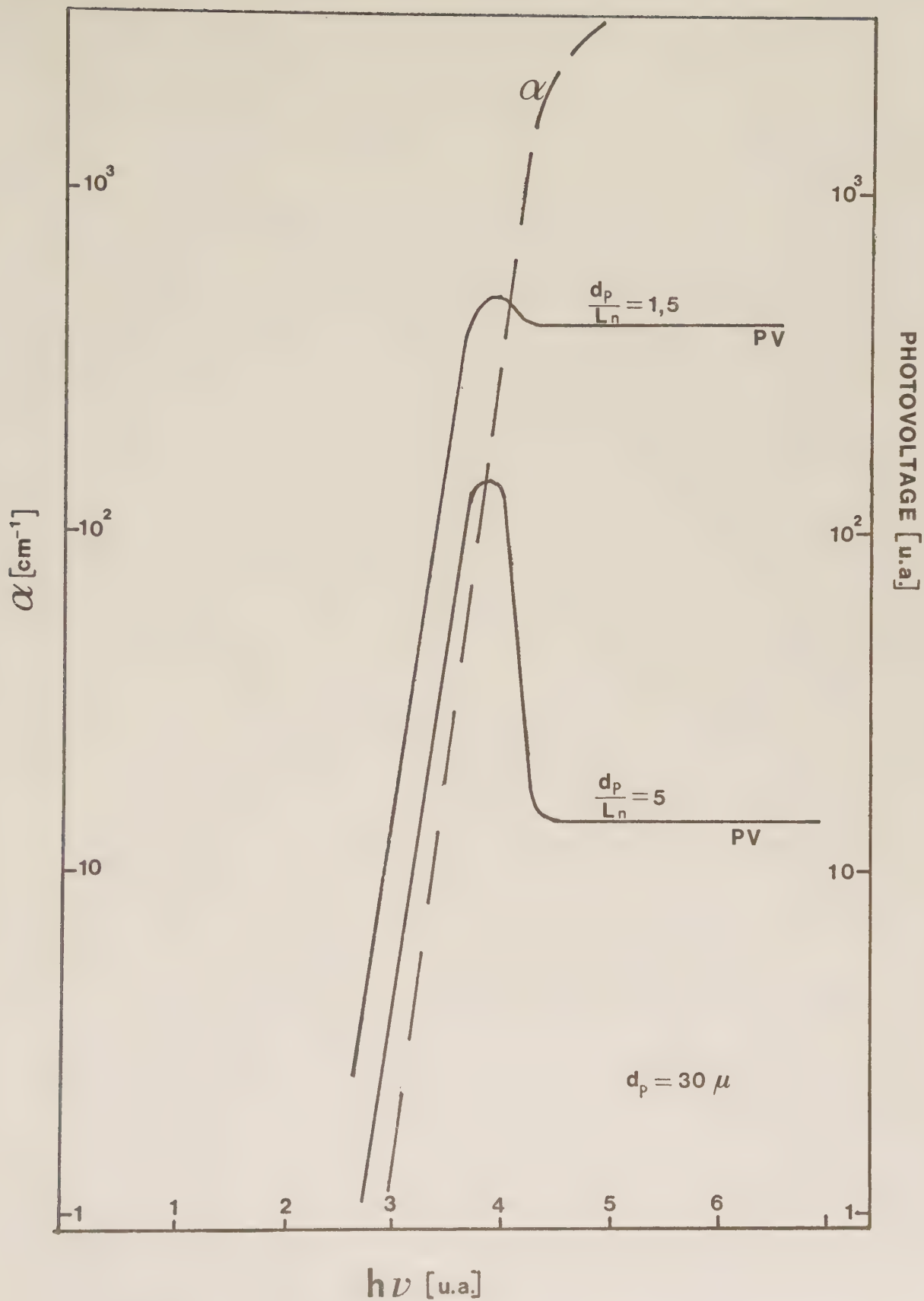


FIGURE IV.2 - Coefficient d'absorption et spectres de photovoltage en résultant, calculés d'après la relation IV.5 pour deux valeurs de d_p/L_n

IV.2 - Coefficient d'absorption du PbSe.

Des mesures du coefficient d'absorption du PbSe ont été faites par W. SCANLON et A.F. GIBSON⁽³⁶⁾ sur des monocristaux clivés. Un travail plus approfondi a été fait par V. PRAKASH⁽²⁰⁾ qui a étudié en détail le comportement du front d'absorption des sels de plomb sur des monocristaux amincis par polissage et sur des couches minces. Malheureusement, en ce qui concerne le PbSe, il n'a obtenu des résultats que pour des cristaux assez épais et à 300°K. A.F. GIBSON⁽³⁶⁾ a étudié le PbSe (1952) jusqu'à 20°K avec une résolution très insuffisante et pour $\alpha < 100 \text{ cm}^{-1}$. Plus récemment, des études de transmission optique sur des cristaux amincis par polissage ont été entreprises dans notre laboratoire par A. MAITRE et R. LE TOULLEC⁽³⁷⁾. Ces expériences permettent de mieux évaluer l'importance du déplacement de Burstein-Moss en fonction de la température et d'expliquer le comportement "anormal" de certaines diodes.

On fera un bref exposé des résultats des auteurs cités plus haut.

Dans son étude, W. SCANLON conclut à l'existence de deux types de transitions, l'une directe et l'autre indirecte. Il fait un accord entre ses valeurs expérimentales de coefficient d'absorption et des droites proportionnelles à $(E-E_G)^{1/2}$ pour $\alpha > 3000 \text{ cm}^{-1}$ et $(E-E_G)$ pour $\alpha < 3000 \text{ cm}^{-1}$. De l'extrapolation de ces deux droites, l'auteur détermine des valeurs de bande interdite $E_{G_1} = 260 \text{ meV}$ correspondant à des transitions indirectes et $E_{G_2} = 290 \text{ meV}$ pour des transitions directes.

Ces résultats diffèrent de ceux trouvés par V. PRAKASH qui a fait des expériences de transmission sur des échantillons assez purs de quelques dizaines de microns d'épaisseur. La figure IV.3 montre les valeurs de $(\alpha - \alpha_{\min})$ pour deux échantillons à 300°K. Pour des faibles énergies PRAKASH trouve une loi exponentielle de variation pour le coefficient d'absorption en lui soustrayant une valeur $\alpha_{\min}$ qui correspondrait essentiellement à l'absorption due aux porteurs libres et aux impuretés⁽³⁷⁾. Au-dessus d'une certaine énergie qui correspond à peu près à $\alpha = 2500 \text{ cm}^{-1}$, le coefficient d'absorption devient proportionnel à la racine carrée de l'énergie comme c'est approximativement le cas pour des transitions verticales entre bandes paraboliques.

Il a donc décomposé le coefficient d'absorption suivant le schéma suivant :

$$\alpha \sim \exp \frac{E - E_1}{E_S} \quad \alpha < 1500 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{IV.6})$$

$$\alpha \sim (E - E_2)^{1/2} \text{ pour } \alpha > 3000 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{IV.7})$$

où

E_1 et E_2 sont des énergies constantes et E_S est l'énergie caractéristique de l'exponentielle.

La présence de ces densités d'états en-dessous des bandes paraboliques pour un matériau qui est loin de la dégénérescence à température ambiante est expliquée par PRAKASH en termes d'interactions électrons-phonons optiques plutôt que par la présence d'impuretés. Pour ce faire, il calcule l'absorption dans le matériau en présence du champ électrique local (effet Franz-Keldysh) dû aux phonons optiques.

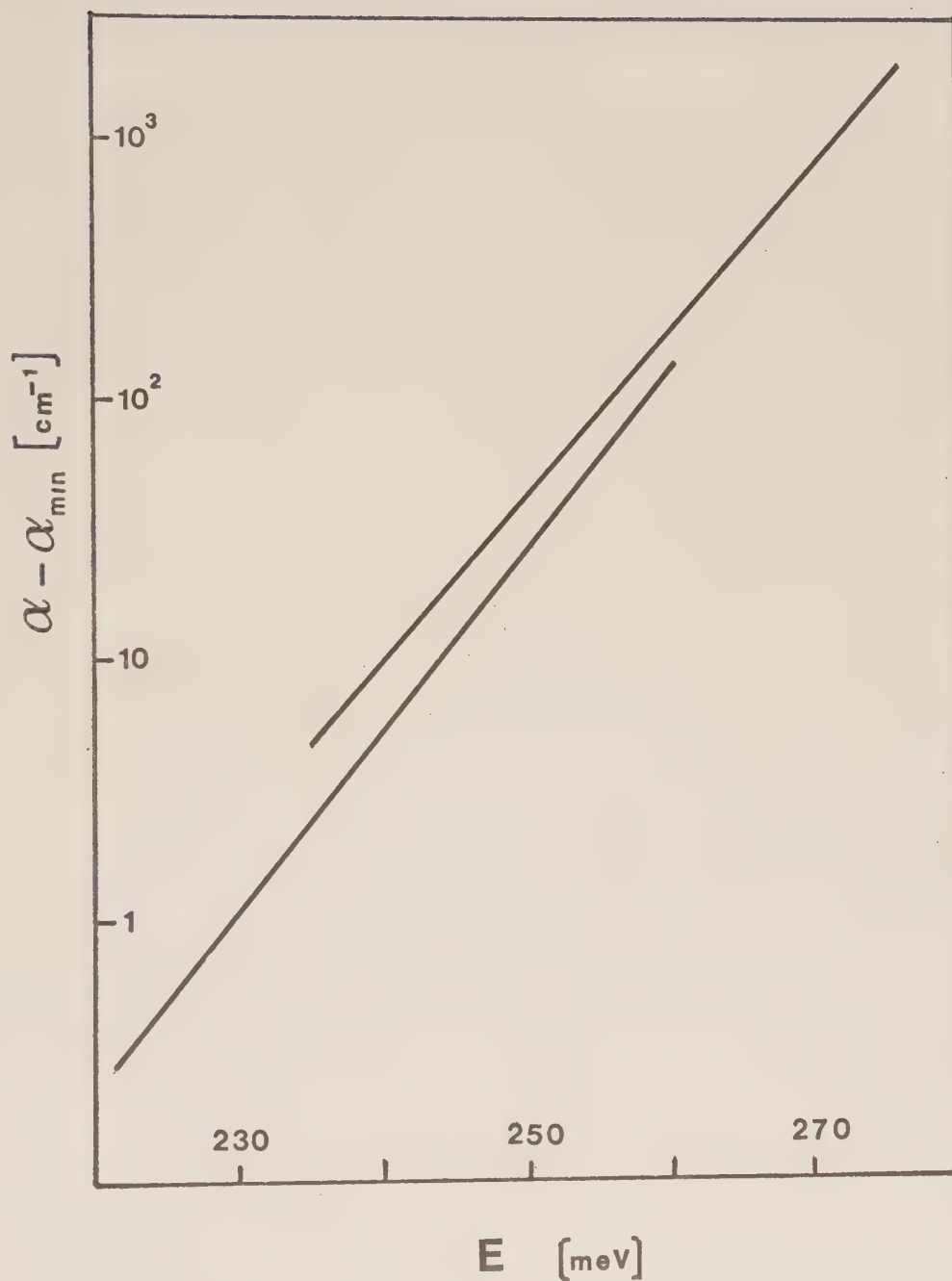


FIGURE IV.3 - Coefficient d'absorption déterminé par V. PRAKASH⁽²⁰⁾ sur deux échantillons amincis de PbSe à 300°K.

Nous n'allons pas considérer en détail ses calculs on signale seulement qu'en appliquant une distribution gaussienne du champ électrique produit par des phonons indépendants, PRAKASH trouve le bon ordre de grandeur pour l'énergie caractéristique de l'exponentielle. De plus, sa théorie prévoit une décroissance de E_g avec la température qui a été observée dans ses expériences sur le PbS et le PbTe

Nous avons constaté que les propriétés photo-électroniques de PbSe sont reliées à la queue exponentielle du coefficient d'absorption. D'autres processus peuvent être suggérés, différents de celui envisagé par PRAKASH pour en expliquer l'origine (défauts neutres dans le réseau, bandes d'impuretés etc...), mais nous ne les discuterons pas ici.

Avec un front d'absorption exponentiel la valeur de la bande interdite est une valeur délicate à définir. PRAKASH définit la bande interdite comme la valeur d'énergie trouvée en extrapolant à absorption nulle la parabole qui s'accorde le mieux à la partie parabolique du coefficient d'absorption. C'est-à-dire que l'énergie de la bande interdite est, pour lui, la valeur qu'on trouverait pour le front d'absorption si la partie exponentielle n'existait pas. Il s'agit donc d'une définition un peu arbitraire de E_g .

Pour que ce type de détermination ait un sens non équivoque, il faut, en plus, travailler sur des cristaux assez minces, de l'ordre de quelques microns d'épaisseur et suffisamment purs pour qu'aux plus basses températures où on va travailler, le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite à plus de $3 kT$ des extrema des bandes de valence et de conduction.

V. PRAKASH n'a pas pu déterminer cette valeur de E_G à 300°K pour le PbSe car il a travaillé sur des échantillons trop épais. La figure IV.4 montre cette détermination faite par A. MAITRE et R. LE TOULLEC⁽³⁷⁾ sur un échantillon de 8,2 microns d'épaisseur, de type P, dopé à 3.10^{18} porteurs/cm³. La valeur trouvée par extrapolation (290 meV) est certainement à corriger car le matériau se trouve à la limite de la dégénérescence donnant une bande interdite optique plus élevée que celle qu'on trouverait pour un matériau non dégénéré.

La figure IV.5 montre les spectres de transmission optique à différentes températures pour un échantillon de 195 microns d'épaisseur du même matériau que celui de la figure IV.4. On voit clairement que quand on descend en température, le niveau de Fermi pénètre dans la bande de valence. L'effet du déplacement de Burstein Moss devient tellement important que le front d'absorption se déplace vers les faibles énergies jusqu'à une température d'environ 100°K pour remonter ensuite à cause de la forte pénétration du niveau de Fermi dans la bande qui vient de la diminution de m_D^* avec la température. (Pour $T = 2\%$, ce déplacement contraire peut atteindre 40 meV entre 110°K et 30°K.)

En conclusion, les résultats expérimentaux existants sur l'absorption optique fondamentale de PbSe sont trop peu nombreux pour qu'une analyse sûre ait pu être faite.

Les valeurs de bande interdite à basse température données dans le tableau IV.1 sont celles trouvées par absorption magnéto-optique⁽¹⁹⁾. Dans le tableau on donne aussi la valeur de E_G à 300°K trouvée par J.N. ZEMEL et collaborateurs⁽¹⁸⁾ sur des couches minces évaporées.

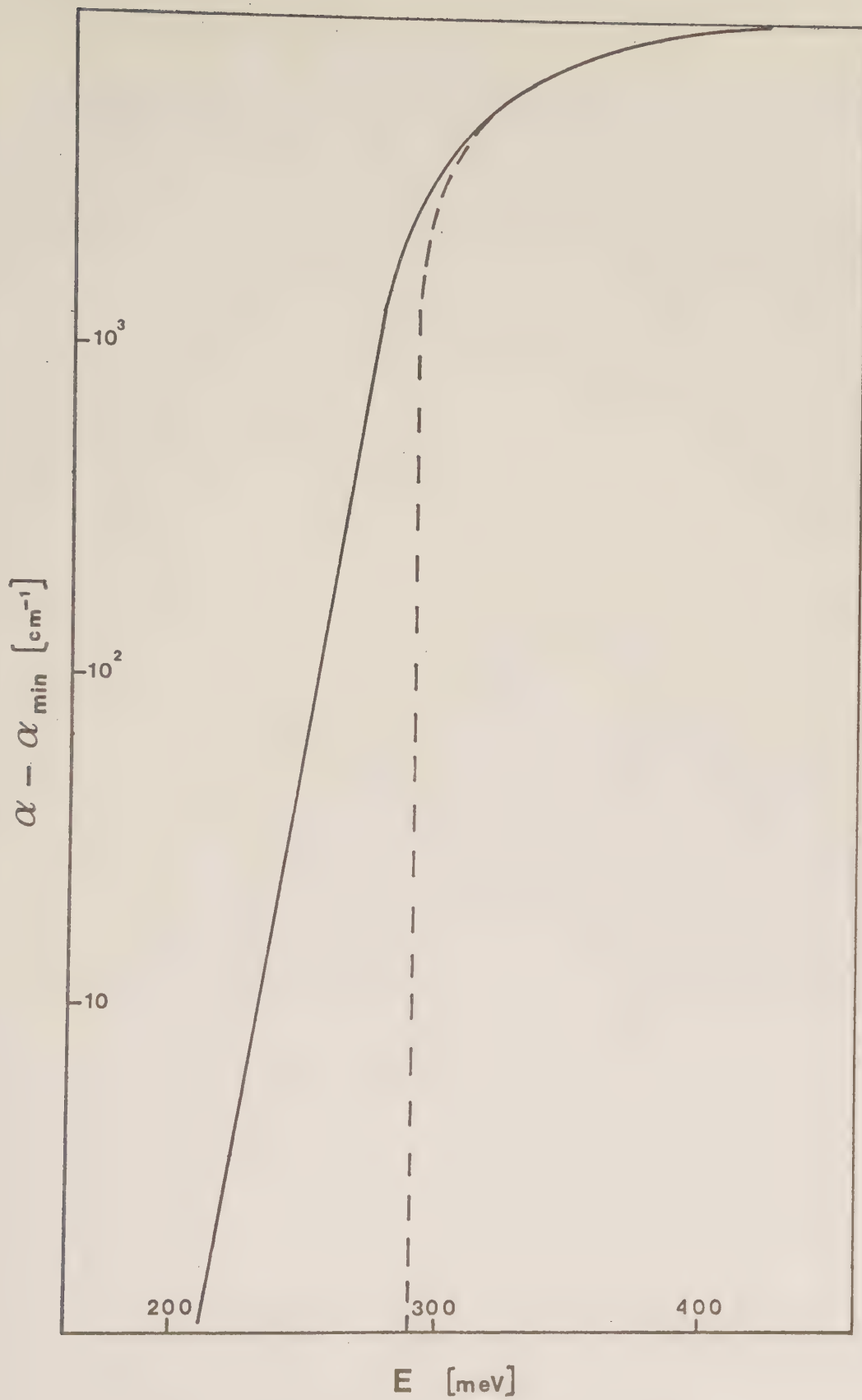


FIGURE IV.4 - Coefficient d'absorption déterminé par A.MAÎTRE et R.LE TOULLEC⁽³⁷⁾ sur un échantillon aminci de PbSe à 300°K.

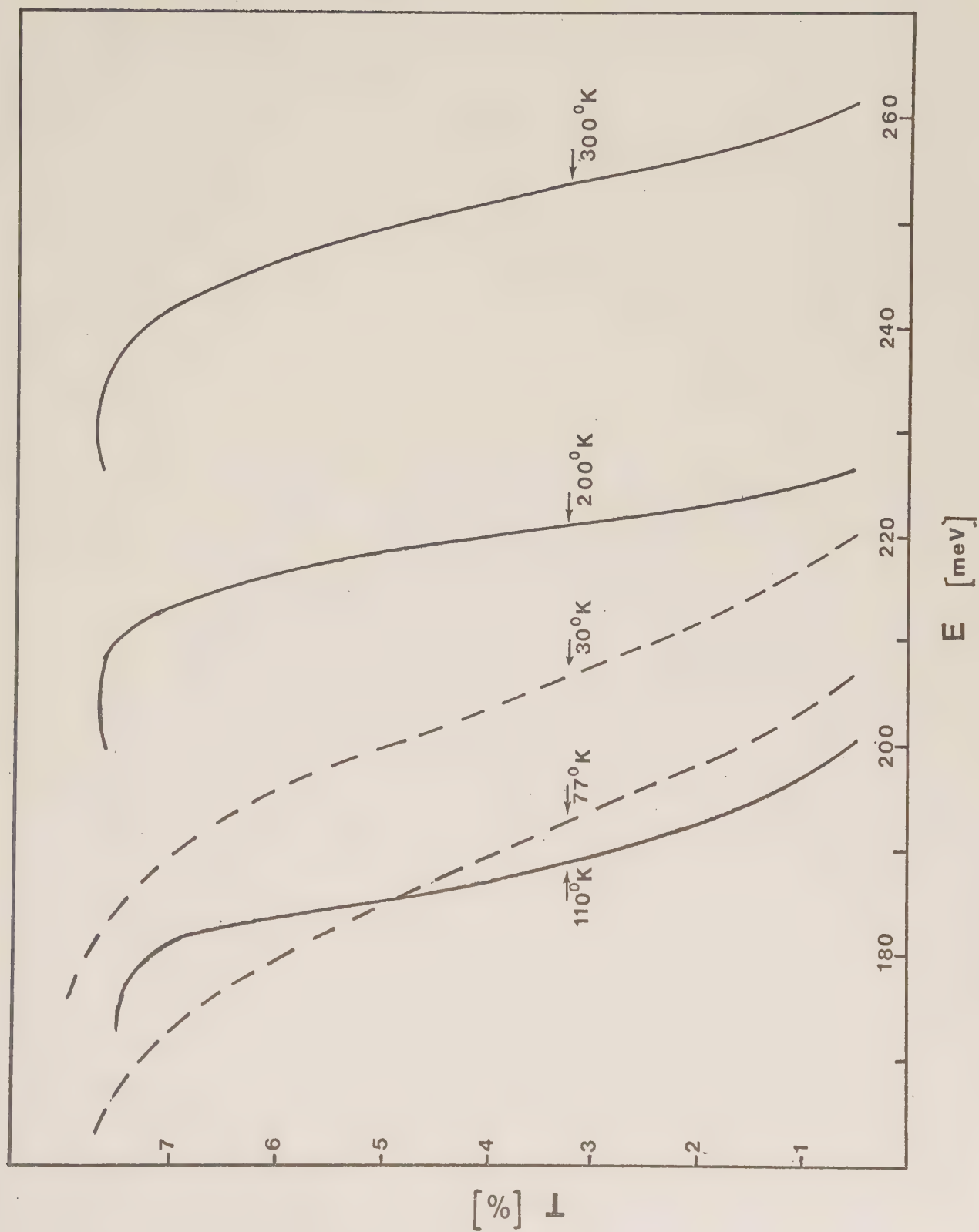


FIGURE IV.5 - Courbes de transmission pour diverses températures d'un échantillon de PbSe⁽³⁷⁾

TABLEAU IV.1

Température	4,2°K	77°K	300°K
Bande interdite de PbSe (meV)	165 ± 5	176 ± 5	270

Signalons que les valeurs de bande interdite à basse température: ont été déterminées sur des cristaux dont la concentration de porteurs est de l'ordre de $10^{18}/\text{cm}^3$. Pour ces densités et aux températures indiquées, le matériau est totalement dégénéré et il faut s'attendre à ce que les valeurs de bande interdites trouvées ne correspondent pas à la différence en énergie des extrema des bandes, mais à la bande interdite "optique".

Il existe une valeur de bande interdite à 10°K⁽³⁸⁾ déterminée par des expériences d'effet laser sous champ magnétique. J.F BUTLER et A.R. CALAWA extrapolent les valeurs des transitions laser entre sous-niveaux de Landau à champ nul et ils concluent que cette détermination serait la vraie valeur de bande interdite. Elle donne $E_G \approx 145$ meV. Il faut signaler que l'effet laser se situe à 3 meV au-dessus de cette valeur pour un champ magnétique nul. La différence est attribuée par les auteurs au remplissage des bandes.

Nous verrons dans le chapitre V qu'il y a des raisons de penser que l'effet laser à cette température ne se situe pas dans la partie parabolique des bandes mais à des énergies correspondant à celle de la queue exponentielle du coefficient d'absorption.

Dans cette hypothèse, l'effet laser peut se situer en-dessous de la valeur de bande interdite donnée par la définition de PRAKASH. La différence entre nos valeurs de bande interdite et celles données par (38) reviendrait à un problème de définition de bande interdite.

IV.3 - Effet photovoltaïque dans les diodes de PbSe.

IV.3.a - Résultats obtenus et explication phénoménologique.

Les effets photovoltaïques et photoconducteur ont été observés sur les sels de plomb et sur les composés ternaires $Pb_{1-x}Sn_xSe$ et $Pb_{1-x}Sn_xTe$.^(39,31,40,41,42;43)

L'effet photoconducteur a été surtout étudié sur des couches déposées chimiquement ou par évaporation. Il est bien connu que sur les couches de PbS par exemple, l'effet d'une oxydation est l'accroissement de la détectivité de plusieurs ordres de grandeur. L'interprétation de ce phénomène suppose l'existence de barrières d'oxyde dans le matériau⁽⁴²⁾ et bien que la limite de photodétection suive de près la valeur de la bande interdite, il est difficile de relier la première aux propriétés intrinsèques du matériau.

Par contre, l'étude des propriétés photoélectroniques dans les monocristaux permet de mieux connaître les propriétés du matériau aux alentours du seuil d'absorption, la valeur de la bande interdite ainsi que son évolution en fonction de la température et de la concentration d'impuretés.

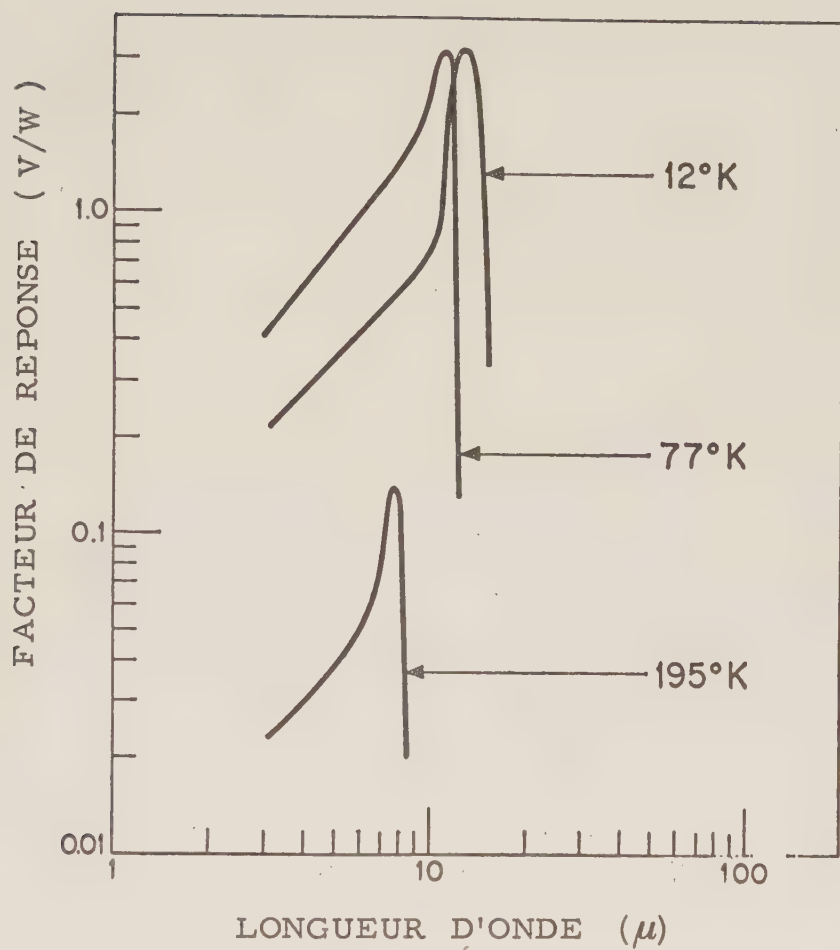


FIGURE IV.6 - Réponse d'une diode photovoltaïque $\text{Pb}_{0,936}\text{Sn}_{0,064}\text{Se}$ [41]

L'effet photovoltaïque sur le PbSe a été observé en 1961⁽³⁹⁾ à 20°K, 77°K, 249°K et 290°K. Bien que les spectres de photovoltage suivent la variation de la bande interdite avec la température, il n'est guère possible dans ces expériences d'avoir une idée précise sur le front d'absorption.

L'étude de l'effet photoconducteur faite par D.G. COATES et collaborateurs⁽³¹⁾ montre l'importance des effets de surface, un bon décapage du cristal pouvant changer l'allure de la courbe de photodétection. Ces auteurs ont fait des spectres à 300°K et ils trouvent que le maximum de photodétection se situe à 270meV, le côté basse énergie ayant une allure vaguement exponentielle. Cette valeur du pic s'accorde bien avec celle trouvée par J. ZEMEL et collaborateurs⁽¹⁸⁾ pour la bande interdite.

Ce sont surtout les composés ternaires qui ont attiré l'attention de quelques groupes de recherche. L'addition d'étain en substitutionnel au plomb dans les sels de plomb rapproche les bandes de valence et de conduction. Il est donc possible de faire des détecteurs dont le pic de détectivité se situe dans la fenêtre atmosphérique (8-14 μ). Il est possible en plus de faire des détecteurs travaillant à 77°K accordés par exemple sur la longueur d'onde d'émission des lasers à CO₂.

La figure IV.6 montre les spectres photovoltaïques d'une diode Pb_{0,936}Sn_{0,064}Se à trois températures d'après (14). Les études sur les composés ternaires ont permis aussi de constater que les effets photovoltaïques et photoconducteur suivent dans leurs réponses les variations de bande interdite et donnent correctement le comportement des matériaux en fonction de la température et de la concentration d'étain.

La figure IV.7 montre les diverses façons d'éclairer une diode en vue d'étudier l'effet photovoltaïque. Nous avons utilisé toutes les trois dans notre étude.

L'étude des diodes avec la lumière incidente sur le côté diffusé de la jonction⁽⁴⁰⁾ nous a permis de constater que l'effet photovoltaïque est très important dans les diodes de PbSe et reste notable même à température ambiante. Par contre, la liaison entre les phénomènes observés et les caractéristiques du matériau devient très difficile car on ne connaît pas les effets de la diffusion sur les propriétés optiques et de transport du matériau. Les mêmes objections s'appliquent à la configuration dans laquelle la lumière est parallèle au plan de la jonction et nous avons décidé d'entreprendre l'étude des diodes en faisant traverser la région N à la lumière (matériau du substrat). Ce matériau est déjà caractérisé par des mesures d'effet Hall et de résistivité et on peut alors apprécier l'influence des paramètres qui interviennent dans l'effet: ceci nous a permis en choisissant des matériaux de différentes concentrations de porteurs de comprendre en partie les mécanismes qui gouvernent l'effet photovoltaïque dans les diodes de PbSe.

Les dimensions typiques des diodes étudiées sont ; $500\ \mu \times 500\ \mu$ pour la surface réceptrice, la profondeur de la couche N à traverser pouvant varier entre $90\ \mu$ et $600\ \mu$.

Le tableau IV.2 montre les caractéristiques des matériaux à partir desquels on a fait des diodes photovoltaïques. Les diffusions ont été faites dans les mêmes conditions pour toutes les diodes, c'est-à-dire pour les mêmes températures de substrat et de bouilleur de sélénium, la durée de diffusion pouvant varier d'une diffusion à l'autre.

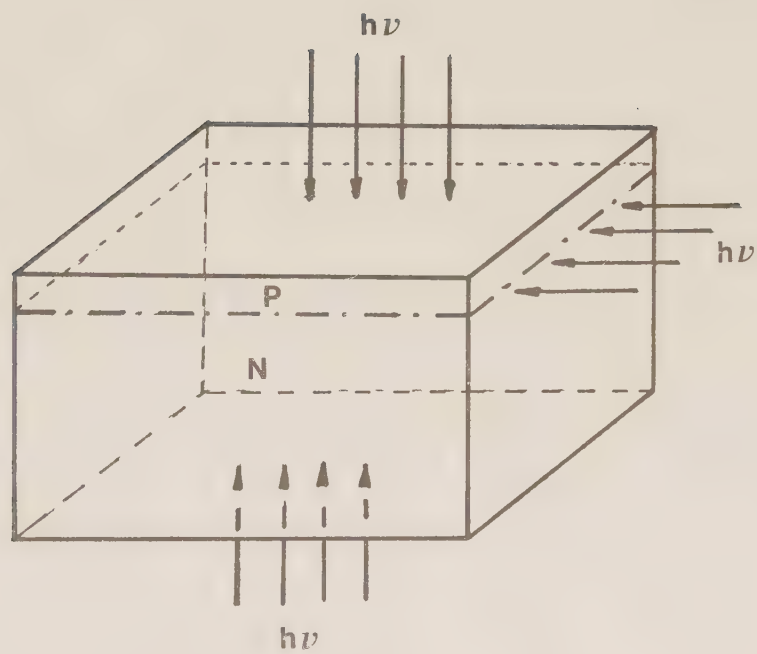


FIGURE IV.7 - Différentes configurations d'étude de l'effet photovoltaïque.

Diodes	Matériau départ	Type	300°K		77°K		DIFFUSION			
			n	μ $\text{cm}^2/\text{v. sec.}$	n	μ $\text{cm}^2/\text{v. sec.}$	T_C $^{\circ}\text{C}$	T_F $^{\circ}\text{C}$	Profon- deur de jonction	Profon- deur région N
			cm^{-3}	$\text{cm}^2/\text{v. sec.}$	cm^{-3}	$\text{cm}^2/\text{v. sec.}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$		
5B10 *	M12354	N	$6,1 \times 10^{18}$ $9,6 \times 10^{18}$	510 730	$7,6 \times 10^{18}$ $6,25 \times 10^{18}$	7300 9100	496	448	70	170
6A09	37R3 N° 2	N	$3,5 \times 10^{17}$	720	$3,3 \times 10^{17}$	21.000	500	442	60	120
7A29	M129S5	N	$1,5 \times 10^{18}$	960	$1,4 \times 10^{18}$	23.400	500	442	56	100
8A10 8A12 8A13	36R(P ₁)	N	$1,6 \times 10^{17}$	530	$4,8 \times 10^{16}$	14.600	501	446	35	280 90 570
$\begin{Bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{Bmatrix}$ 4	n 32 v	N	$7,8 \times 10^{17}$	780	$6,7 \times 10^{17}$	27.400	495	449		
$\begin{Bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{Bmatrix}$ 3	Ps Br I ₇	N	$7,7 \times 10^{17}$	800	5×10^{17}	24.000	Caractéris- tiques in- connues		Diodes utilisées en émission seulement.	

* Matériau inhomogène

* diodes étudiées à travers la couche diffusée.

*

TABLEAU IV.2

Pour ces diodes des spectres de photovoltage ont été relevés à plusieurs températures, la forme du spectre variant énormément en fonction de la concentration de porteurs dans la couche N à traverser.

La figure IV.8 nous montre des spectres pour quatre diodes différentes et les figures IV.9, IV.10 et IV.11 leur évolution en fonction de la température. Ces spectres ont été réalisés par comparaison à un thermocouple de réponse connue. Ils sont donc donnés à énergie incidente constante.

On donnera une explication phénoménologique de ces résultats et ensuite on fera un exposé détaillé des faits qui viennent à l'appui de l'explication fournie.

Pour ce faire, on analysera la réponse d'une diode par exemple la 7A29 (substrat $n = 1,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) à 77°K. On peut décomposer cette courbe en quatre parties (Fig. IV.12), AB, BC, CD, DE ; chacune de ces parties représentant des contributions différentes au photovoltage.

Le côté N de la diode que la lumière doit traverser est dégénéré à cette température. Le niveau de Fermi se trouvant dans la bande de conduction à plus de $3 kT$ du minimum, le matériau est presque transparent pour les photons d'énergie égale ou légèrement inférieure à celle de la bande interdite. Par contre, (Fig. IV.13), un photon de cette énergie est facilement absorbé au niveau de la jonction où le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite. La partie exponentielle AB de la courbe de photovoltage correspondrait donc aux transitions marquées 1 dans la figure IV.13. Les paires électron trou créées dans cette région sont séparées par le champ électrique existant. Cette partie du spectre nous renseigne sur le front d'absorption au niveau de la jonction et sur la valeur de la bande interdite.

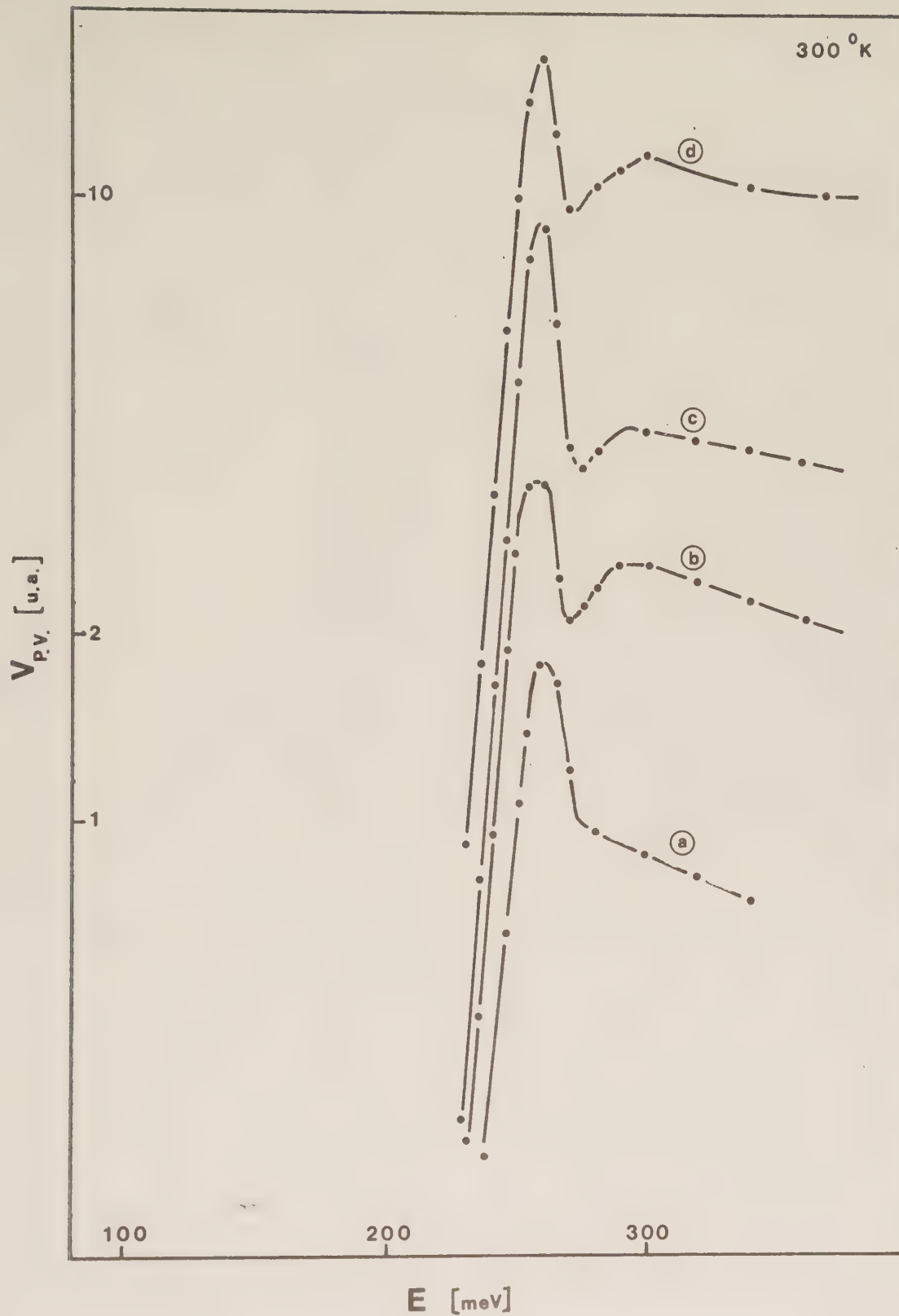


FIGURE IV.8 - Spectres de photovoltage de 4 diodes de PbSe à $300^\circ K$.
a) 8A12, b) 6A09, c) 7A29, d) 5B10

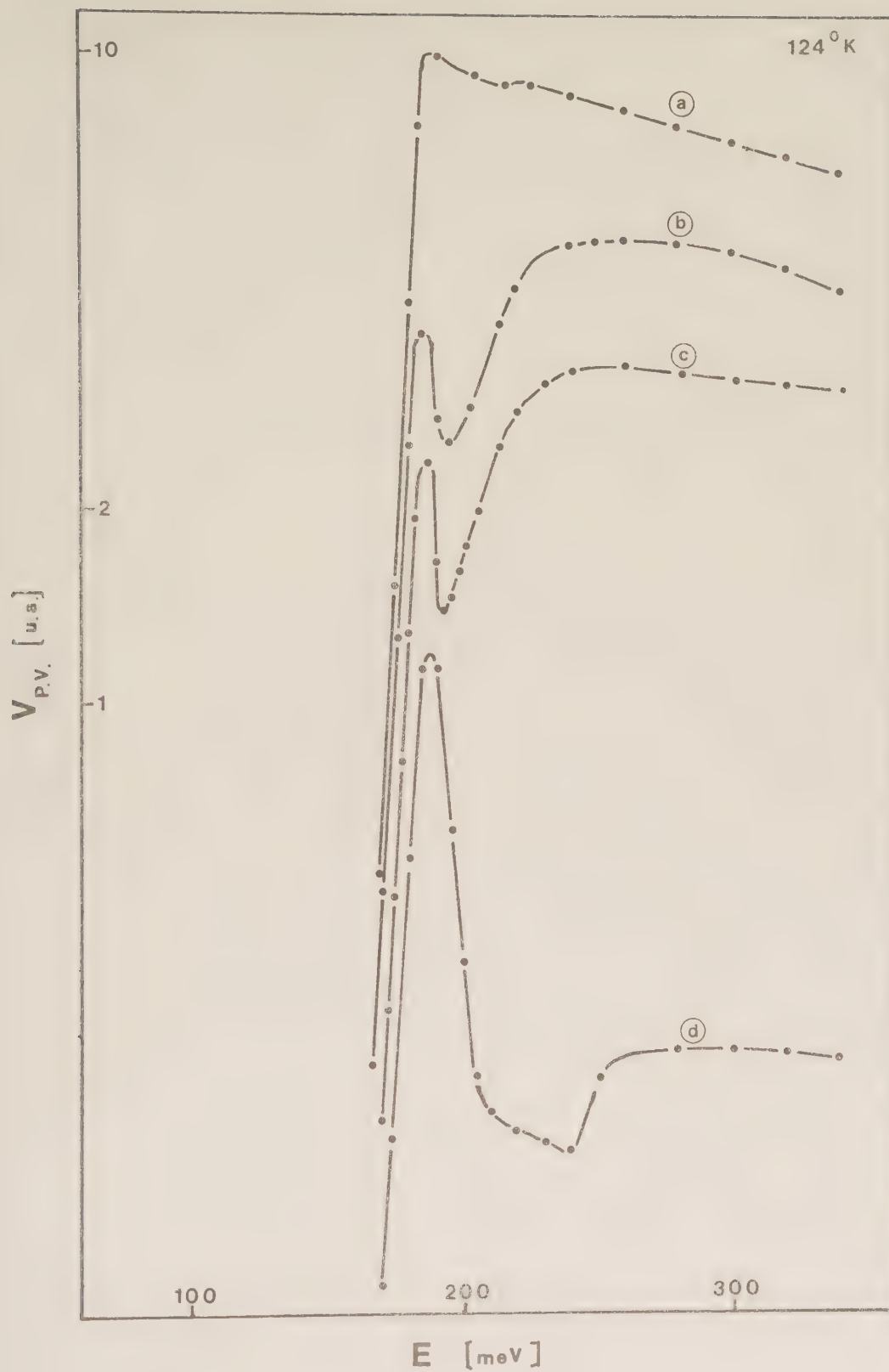


FIGURE IV.9 - Spectres de photovoltage des diodes de la figure IV.8 à 124°K

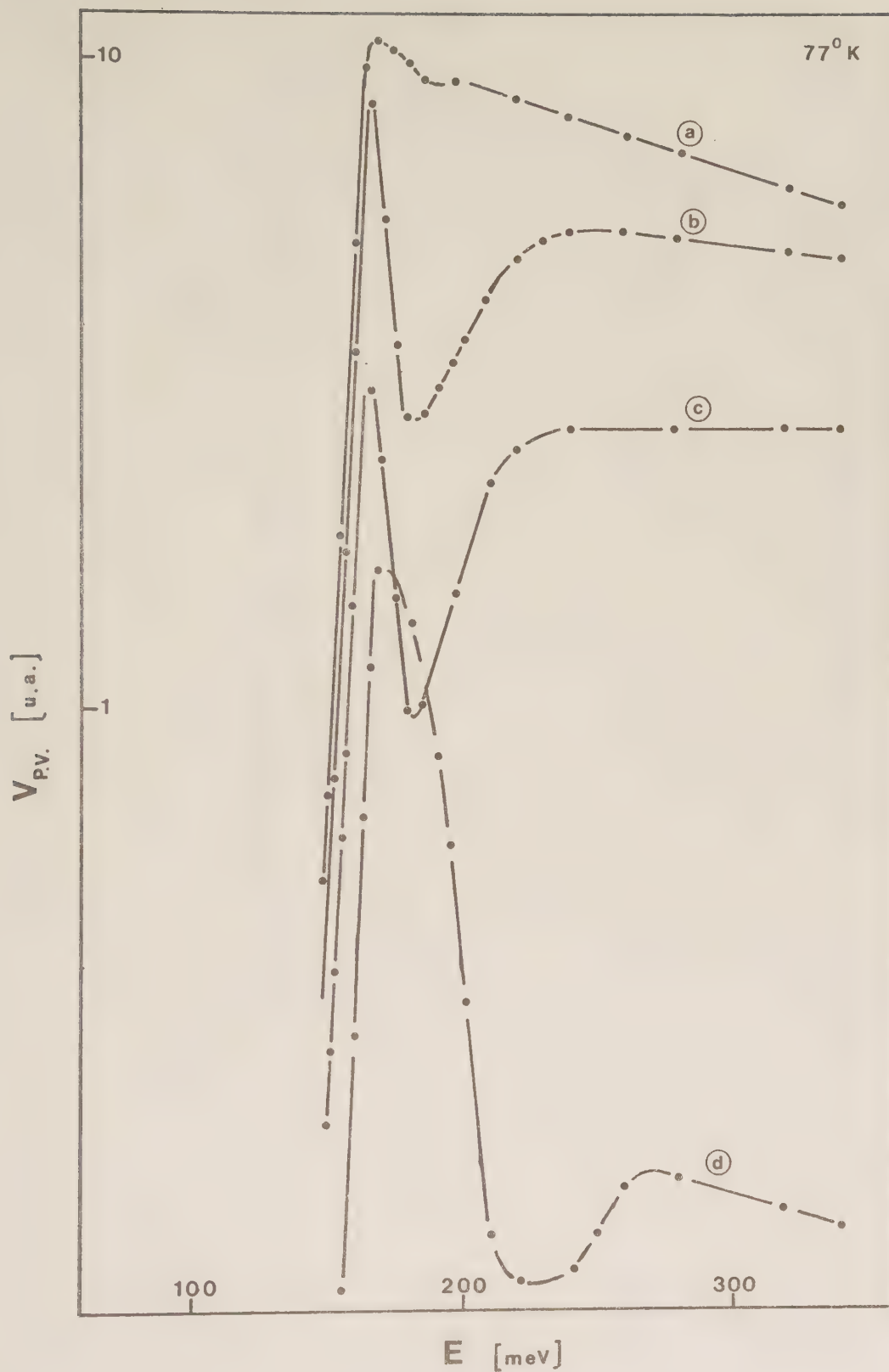


FIGURE IV.10 - Spectres de photovoltage des diodes de la figure IV.8 à 77°K.

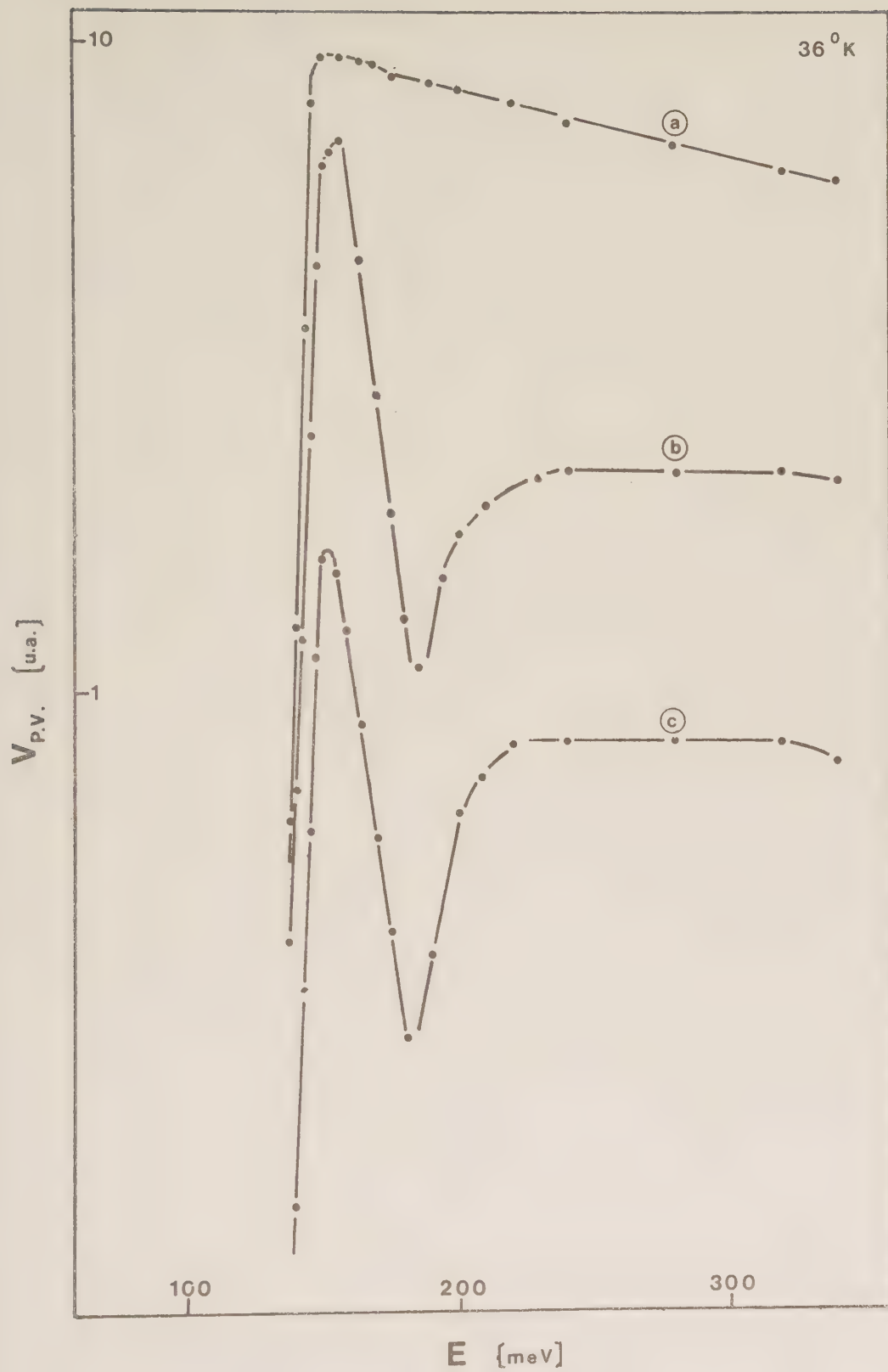


FIGURE IV.11 - Spectres de photovoltage des diodes de la figure IV.8 à 36°K.

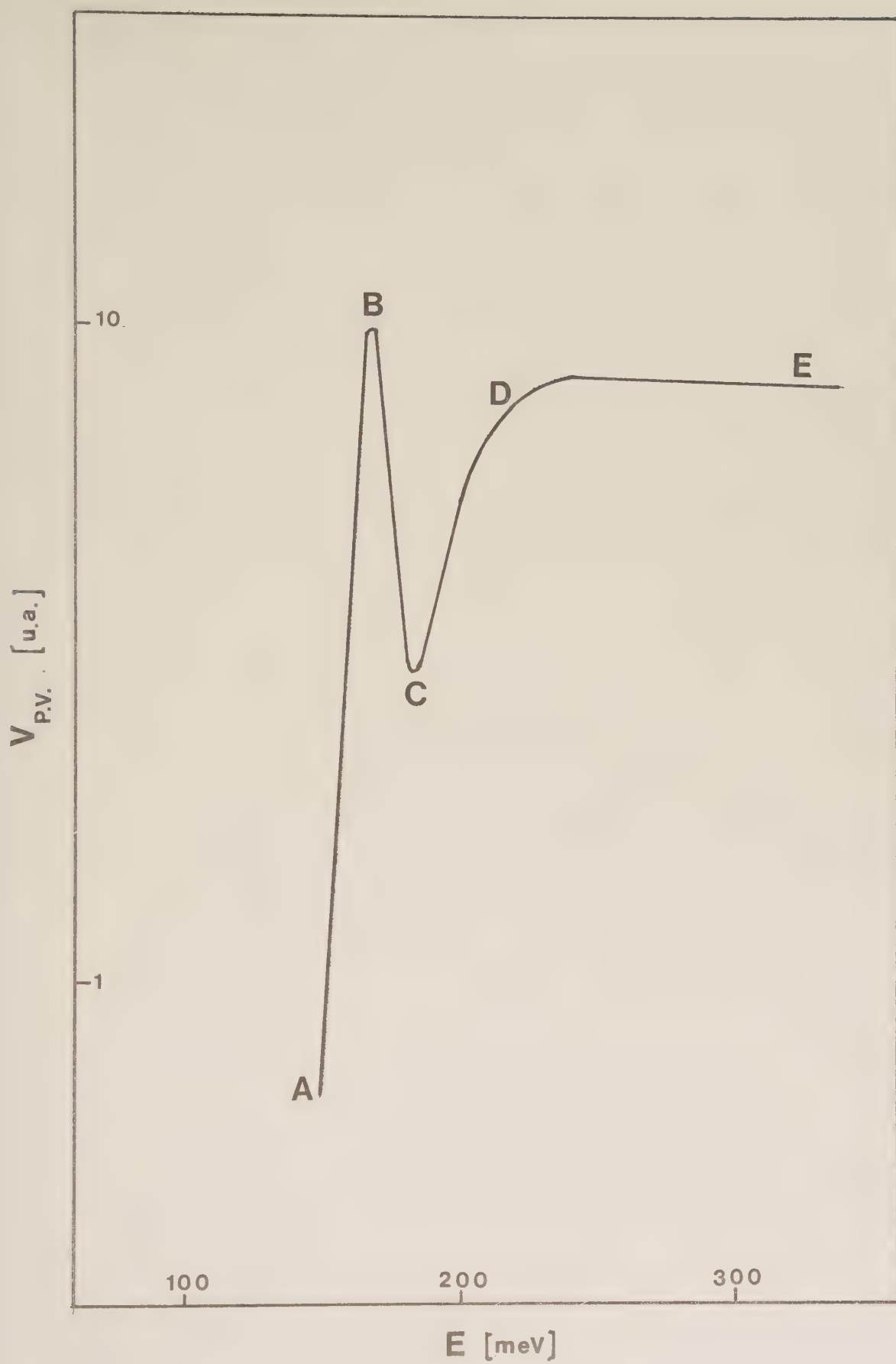


FIGURE IV.12 - Spectre de photovoltage de la diode 7A29 à 77°K

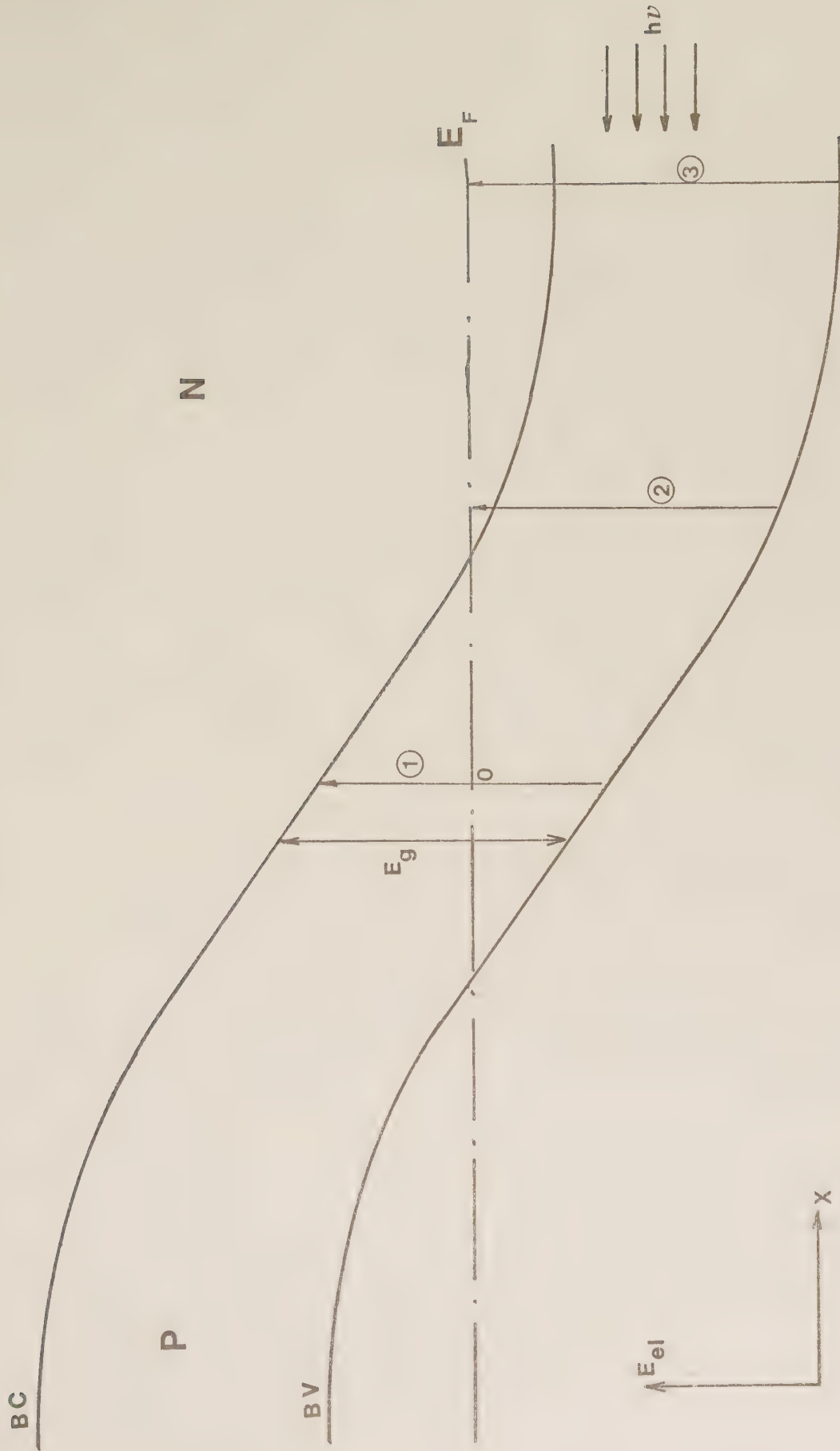


FIGURE IV.13 - Profil d'une jonction graduelle.

Quand les photons incidents ont une énergie supérieure à la bande interdite, ils commencent à être absorbés de plus en plus loin de la région où le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite (transitions marquées 2 dans la figure IV.13). D'autre part, étant donné que le matériau de base est dégénéré, le coefficient d'absorption à énergie donnée est dans cette région fonction de x , où x est la distance mesurée à partir de la surface réceptrice. Ce fait donne des répartitions de paires créées qui n'ont pas la forme exponentielle décroissante classique dans les cas où le coefficient d'absorption est indépendant de x .

Dans le cas où le coefficient d'absorption à énergie donnée est fonction de x , le nombre de paires créées à une distance x de la surface par unité de volume et par seconde est, si l'efficacité quantique est de 1 :

$$g(x) = H_S \alpha_v(x) \exp \left[- \int_0^x \alpha_v(x) dx \right] \quad (\text{IV.8})$$

où

H_S : nombre de photons d'énergie $h\nu$ qui tombent sur la surface du matériau par cm^2 et par seconde.

$\alpha_v(x)$: coefficient d'absorption à une distance x de la surface réceptrice dû aux transitions interbandes pour une énergie $h\nu$.

x : distance mesurée à partir de la surface réceptrice.

On peut calculer $g(x)$ si on connaît le profil chimique de la diode et le coefficient d'absorption pour le matériau non dégénéré. Nous avons fait ce calcul dans l'approximation parabolique pour une diode à 77°K dont le matériau de base a une concentration de porteurs de $10^{18}/\text{cm}^3$.

Nous en reparlerons dans le paragraphe qui traite du profil de la jonction. Nous dirons seulement ici que le calcul montre que la concentration de paires créées peut à certaines énergies être indépendante de x et c'est cette absence de gradient de concentration de porteurs qui est responsable de la décroissance du photovoltage. L'intervalle d'énergie où ce phénomène existe correspond à la partie BC de la courbe dans la figure IV.12.

L'explication de la partie CDE de la courbe de photovoltage fait intervenir un nouveau phénomène, ce phénomène étant la recombinaison radiative des paires électron-trou créées. Les photons émis auront une répartition énergétique donnée essentiellement par la courbe d'émission spontanée. Ces photons rencontreront partout un matériau N peu absorbant (effet Burstein-Moss) sauf vers la jonction où ils seront plus absorbés (bande interdite optique plus faible). Nous verrons plus loin que ce processus, bien que les photons soient émis d'une façon isotrope, est assez efficace.

Pour les diodes de la série 8A ($n = 4,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) dont le matériau de départ est non dégénéré jusqu'à des températures inférieures à 40°K , le processus serait simplement réémission de photons en chaîne. Il n'y a donc pas de descente abrupte dans le photovoltage.

Pour justifier l'explication fournie, nous allons maintenant regarder en détail les différents arguments utilisés. En effet nous avons fait appel aux phénomènes de dégénérescence dans le PbSe, profil de la jonction dans nos diodes, recombinaison radiative dans le matériau et capture des photons à la jonction. Nous avons fait des expériences complémentaires pour mieux en apprécier le rôle dans l'effet photovoltaïque.

IV.3b - Dégénérescence et effet Burstein-Moss dans le PbSe.

Une étude expérimentale a été faite sur le sujet par I.N. DUBROVSKAYA et collaborateurs⁽¹⁵⁾. Dans ce travail les auteurs utilisent les valeurs du coefficient thermoélectrique sous fort champ magnétique et du coefficient de Hall pour déterminer la densité d'états dans la bande de conduction et la pénétration du niveau de Fermi dans cette bande en fonction de la concentration de porteurs.

Leurs expériences ont été réalisées sur du matériau type N avec des concentrations de porteurs allant de $1,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pour des fortes concentrations, ils trouvent à 77°K un écart assez grand entre la densité d'états mesurée par rapport à celle calculée à partir d'un modèle parabolique de bandes. La figure IV.14 nous montre la pénétration du niveau de Fermi dans la bande déduite de ces mesures et, en pointillé, celle obtenue à partir d'un modèle parabolique. On a calculé cette dernière d'après la relation⁽¹⁴⁾

$$n = 2 \left[\frac{2\pi m_d kT}{h^2} \right]^{3/2} F_{1/2}(\xi) \quad (\text{IV.9})$$

où $m_d = 0,17 m_0$ à 77°K - masse effective de densité d'états⁽⁴⁵⁾

k = constante de Boltzmann

T = température absolue

h = constante de Planck

$$F_{1/2}(\xi) = F_{1/2} \frac{E_F - E_C}{kT} \quad \text{intégrale de Fermi.}$$

On a représenté par des croix dans la figure IV.14 la différence en énergie entre le pic de photovoltage et les points d'intersection des courbes CD-DE de la figure IV.12. Ces croix correspondent aux diodes 7A29 et 5B10 à 77°K. Nous voyons que ces valeurs sont très voisines de celles du niveau de Fermi, ce qui indique que, pour cette valeur d'énergie, on est dans la région de forte absorption dans le matériau dégénéré. Par contre la diode 6A09 donne un écart beaucoup trop important sur le nombre de porteurs du matériau de départ estimé à partir des mesures d'effet Hall. L'évolution de ces points d'intersection que nous relierons à la bande interdite optique du matériau dopé du substrat en fonction de la température, est représentée dans la figure IV.15. On montre aussi la variation du pic de photovoltage pour les quatre diodes étudiées. La courbe en pointillé⁽³⁷⁾ est une courbe d'isoabsorption en fonction de la température. Elle représente l'énergie correspondant à un $\alpha = 4000 \text{ cm}^{-1}$ pour un échantillon de type P avec $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ porteurs. Cette valeur a été déterminée par transmission optique sur un monocristal épais de $8,5 \mu$, placé dans un cryostat à échange de gaz.

Cette courbe nous donne une idée de la pénétration du niveau de Fermi dans la bande de valence. Bien que cette mesure ait été réalisée sur du matériau de type P, elle peut nous servir d'indice pour apprécier le niveau de dégénérescence dans du matériau N car l'allure des bandes de conduction et de valence dans le PbSe est la même, les masses des électrons et des trous étant presque identiques.

Les points marqués MPZ et Z donnent les valeurs de bande interdite citées dans le tableau IV.1.

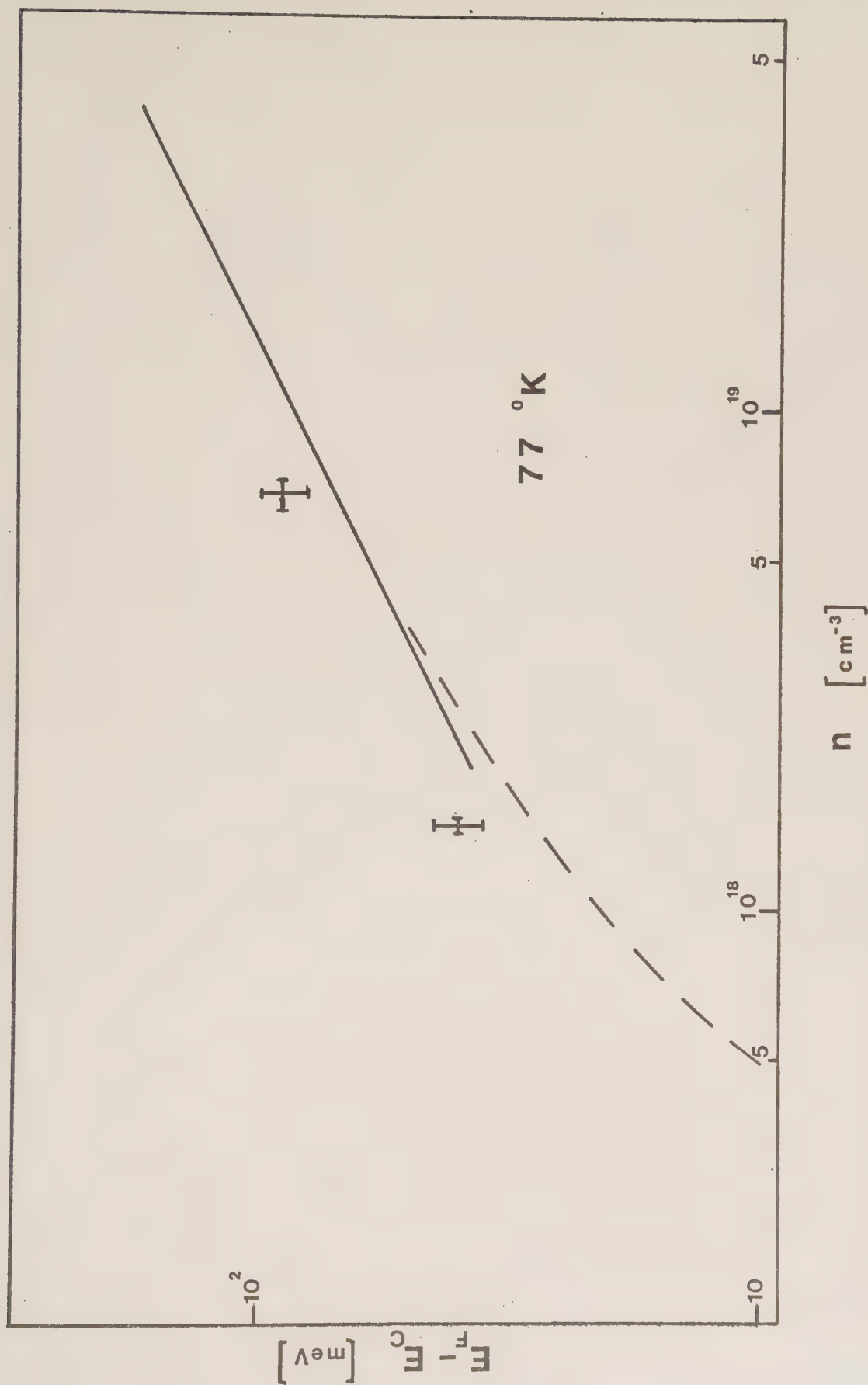


FIGURE IV.14 - Pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction pour le PbSe type N à 77°K en fonction de la concentration de porteurs.

— Ref (15), --- calcul d'après un modèle parabolique, + différence en énergie entre les pics de photovoltage et le croisement des droites CD-DE pour les diodes 7A29 et 5B10

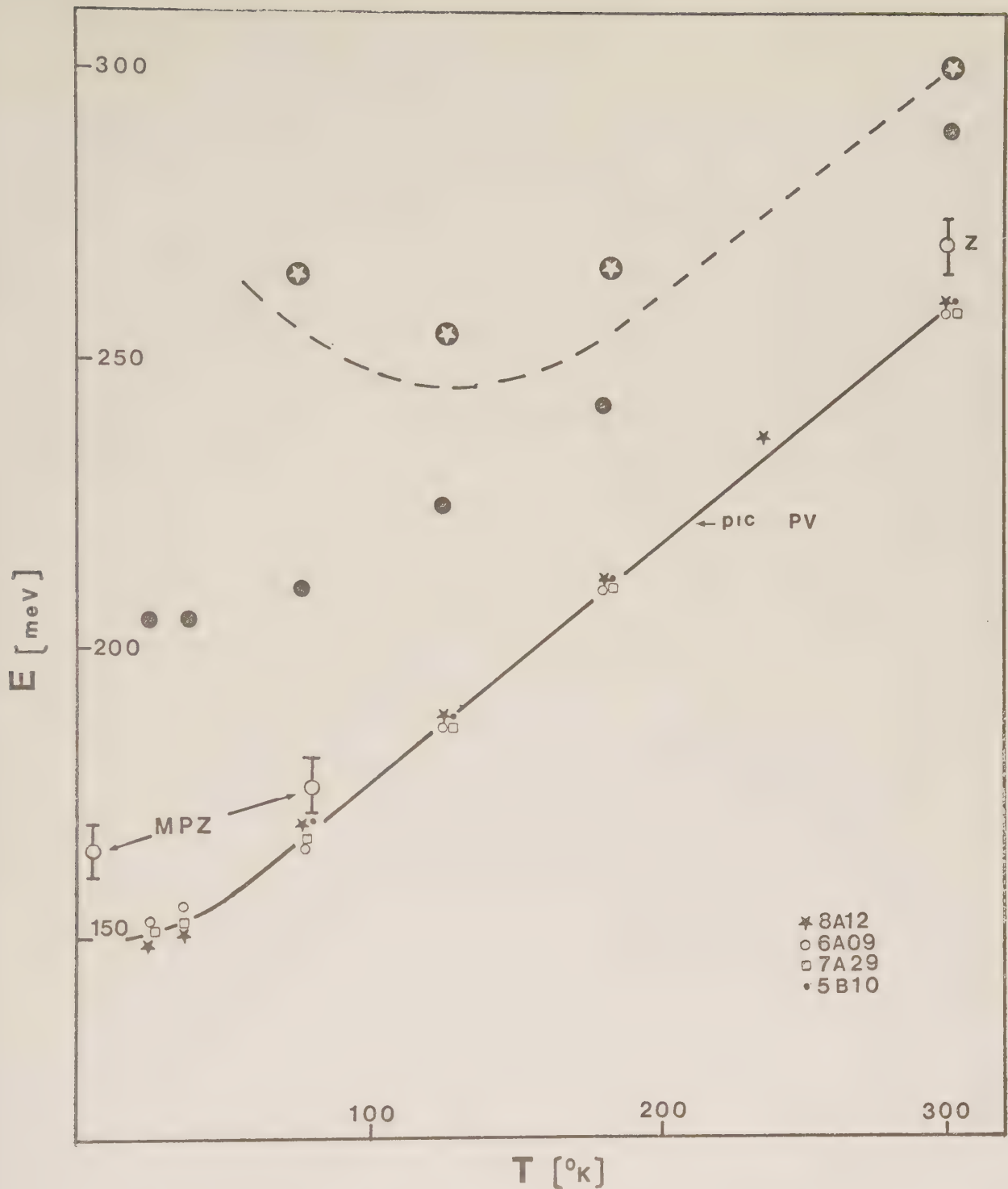


FIGURE IV.15 - Energie du pic de photovoltage pour quatre diodes différentes en fonction de la température.

● Différence en énergie entre les points B et D du spectre de photovoltage pour la diode 7A29

★ Différence en énergie entre les points B et D du spectre de photovoltage pour la diode 5B10

--- Energie correspondant à un coefficient d'absorption de 4000 cm^{-1} pour un échantillon de type P avec $p = 3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ (37)

Plusieurs choses sont à remarquer dans cette figure IV.15.

α) La position du pic de photovoltage B ne dépend pas, à 1 ou 2 meV, près de la concentration de porteurs dans le matériau que la lumière doit traverser. Connaissant l'importance du déplacement de Burstein-Moss dans le PbSe, ce fait indique que le pic de photovoltage est dû aux transitions dans la région dépeuplée de la diode, c'est-à-dire aux transitions de type 1 sur la figure IV.13. La partie AB du spectre de photodétection suit donc le coefficient d'absorption au niveau de la jonction et correspond à l'existence, à ces énergies $h\nu$, d'un coefficient d'absorption exponentiel.

D'autre part, la courbe des pics de photovoltage correspond exactement aux valeurs de bande interdite déterminées par émission par E. WASHWELL et K. CUFF⁽⁴⁶⁾. Ces auteurs ont pris la bande interdite comme étant l'énergie où l'émission spontanée commence.

β) Le déplacement des points d'intersection CD-DE (Fig.IV.12) en fonction de la température pour les diodes 7A29 et 5B10 a la même allure que le déplacement du front d'absorption dû à l'effet Burstein-Moss mesuré par transmission optique dans du matériau dégénéré. De plus, l'ordre de grandeur du déplacement en fonction du nombre de porteurs est correct. Nous concluons donc que la partie CD-DE des courbes de photovoltage correspond aux transitions dans le matériau dégénéré.

γ) La variation en énergie pour le pic en fonction de la température donne une pente $\frac{\partial E_{\text{pic}}}{\partial T} = 4,2 \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ eV/}^\circ\text{K}$ qui correspond à la valeur généralement admise pour la variation de la bande interdite du PbSe.

IV.3c - Profil de jonction dans les diodes de PbSe.

La technique de diffusion pour la préparation des jonctions a été exposée dans le chapitre II. Nous allons maintenant faire un calcul du profil chimique des jonctions d'après la thermodynamique et spécialement pour la répartition des porteurs majoritaires de chaque côté de la jonction.

L'étude de la diffusion du sélénium dans le PbSe en fonction de la température permet la fabrication de diodes de caractéristiques contrôlées. Nous travaillons à pression de sélénium constante pendant la diffusion. Dans ces conditions, si on prend comme concentration de surface celle qui correspond à l'équilibre solide-vapeur^(26,5) et si on connaît les températures de l'échantillon, du bouilleur de sélénium, le coefficient⁽²⁷⁾ et le temps de diffusion, on peut calculer le profil de la jonction en utilisant la solution de la deuxième loi de Fick (formule II.3).

Nous avons fait ce calcul pour un matériau N de 10^{18} porteurs / cm^3 avec une température du bouilleur de sélénium de 450°C , qui nous donne $C_S = 7 \times 10^{18}$ porteurs/ cm^3 . La constante de diffusion du sélénium est $D=10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ pour une température de l'échantillon de 500°C et le temps de diffusion est de 10 minutes. Dans ces conditions qui sont celles normalement rencontrées dans la préparation de nos diodes, le point d'inversion se trouve à 50μ de la surface approximativement. La figure IV.16 nous montre la distribution de porteurs autour de la région d'inversion. On voit que du côté N la distance où on retrouve la concentration du départ est de l'ordre de 40μ . En conservant cette distribution et en se plaçant à 77°K , température où les matériaux N et P sont dégénérés, on peut à titre

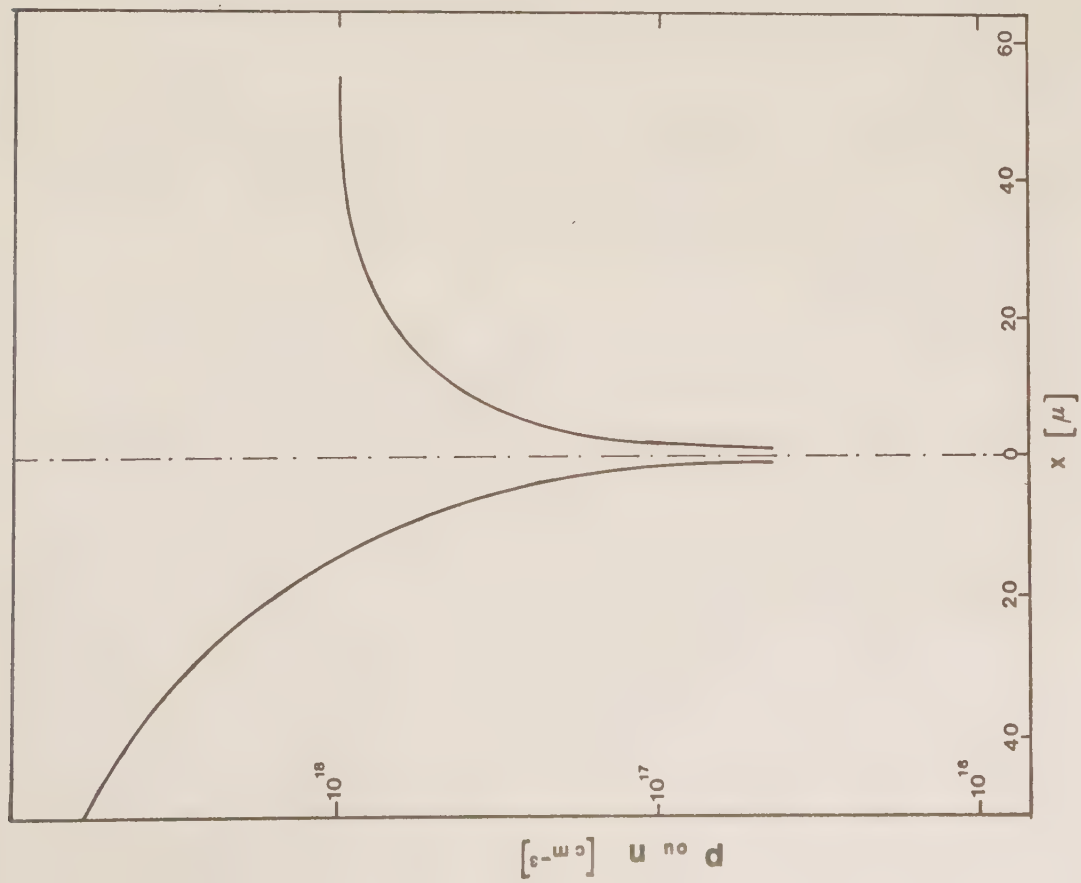


FIGURE IV.16 - Calcul du profil d'impuretés pour une jonction p-n de PbSe.

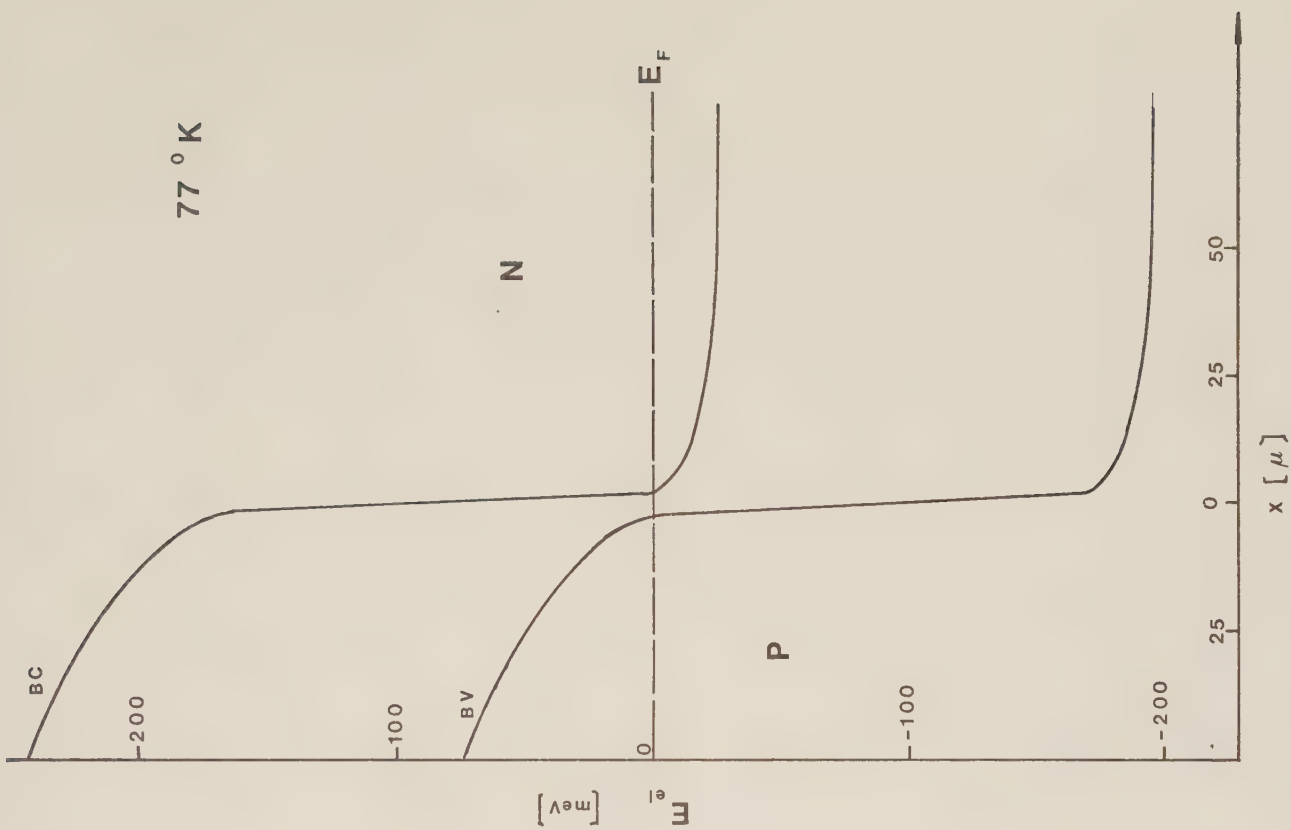


FIGURE IV.17 - Profil de la jonction de PbSe à 77°K résultant du calcul de la figure IV.16.

indicatif représenter les niveaux d'énergie électronique en fonction de x . Ceci est représenté dans la figure IV.17. On voit que les distances mises en jeu pour les transitions correspondant à la partie AB du spectre sont de l'ordre de quelques microns, ce qui donne le bon ordre de grandeur pour le coefficient d'absorption (1000 à 2000 cm^{-1}) trouvé par transmission à 300°K à l'énergie où le coefficient d'absorption devient parabolique.

Pour expliquer la partie BC de la courbe de photovoltage, nous avons calculé $g(x)$ (IV.8) pour le profil chimique représenté dans la figure IV.17. Pour ce faire, nous nous sommes placés dans l'approximation parabolique pour les bandes et, d'après la position du niveau de Fermi en fonction de x , nous avons calculé le coefficient d'absorption pour chaque énergie de photon en fonction de la distance par la relation ⁽⁴⁷⁾ :

$$\alpha_v(x) = A \frac{(h\nu - E_G)^{1/2}}{h\nu} \left[1 + \exp \frac{\left(1 + \frac{m_c}{m_v}\right) E_F(x) - (h\nu - E_G)}{\left(1 + \frac{m_c}{m_v}\right) kT} \right]^{-1} \quad (\text{IV.10})$$

où E_G : énergie de la bande interdite ($E_G = 170 \text{ meV}$ à 77°K)

m_c, m_v : masses effectives des porteurs dans les bandes de conduction et de valence respectivement.

$E_F(x)$: niveau de Fermi au point x mesuré par rapport au minimum de la bande de conduction.

Avec les valeurs de $\alpha_v(x)$ trouvées par cette relation, nous avons calculé par intégration numérique $g(x)$ pour quelques valeurs d'énergie du photon.

La figure IV.18 montre, en unités arbitraires, le taux de génération des paires électron-trou en fonction de la distance. Nous avons supposé que l'épaisseur N à traverser est de 50 microns seulement car c'est sur cette distance que l'on observe une variation du niveau de Fermi.

On voit sur cette figure que, pour des énergies proches de celle de la bande interdite, la plupart des paires sont créées au niveau de la région d'inversion et on aura une forte contribution au photovoltage. Mais, quand l'énergie des photons augmente, on arrive à une distribution quasi-uniforme des paires créées. Dans ces conditions, le courant de diffusion sera faible car il n'y a pas de gradient de concentration de paires. Les quelques porteurs qui arrivent à la région de fort champ électrique le feront, entre autres, à cause du faible champ existant dans la région de variation de concentration d'impuretés (passage d'une région n^+ à une région n). A cette énergie des photons correspond donc un minimum de photovoltage.

Pour des énergies incidentes supérieures, on retrouve peu à peu l'exponentielle décroissante typique dans la génération des paires. Ici les mécanismes de diffusion feront que les paires qui se trouvent à une distance de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des porteurs arrivent à la région de fort champ. On assiste à une remontée du photovoltage.

Un profil de concentration de porteurs comme celui décrit peut expliquer donc le minimum observé dans le spectre de photovoltage.

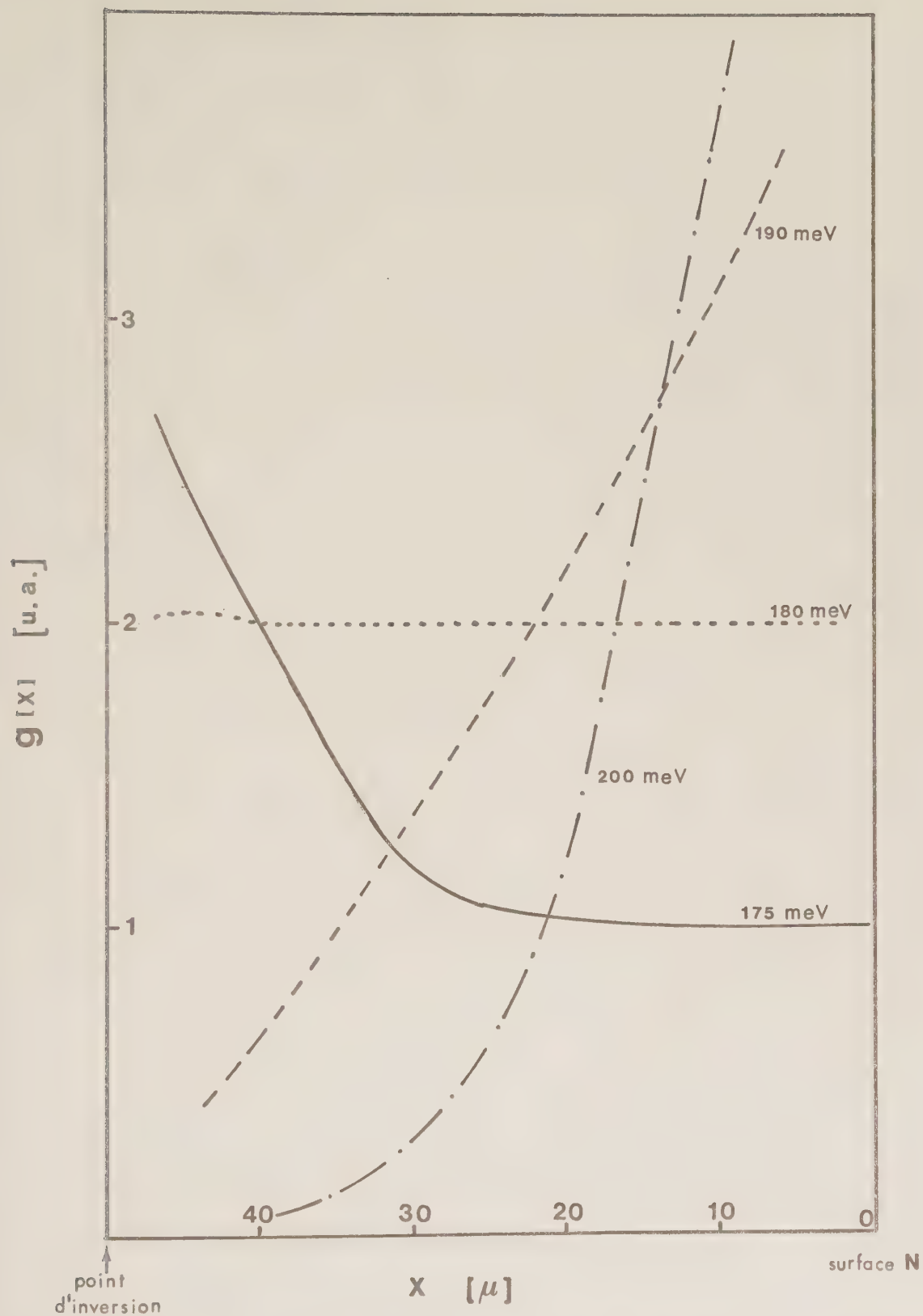


FIGURE IV.18 - Taux de génération des paires électron-trou calculé à partir de profil de la figure IV.17 pour une épaisseur de 50μ de matériau N et pour différentes énergies des photons incidents.

IV.3d - Recombinaison radiative dans le PbSe.

Quand les photons d'énergie $h\nu > E_G$ tombent sur un semiconducteur, ils induisent des transitions électroniques bande de valence-bande de conduction et le matériau se trouve hors d'équilibre. Ces populations des porteurs en excès, une fois disparue l'excitation, tendront vers l'équilibre dans un temps qui dépendra essentiellement des mécanismes par lesquels les électrons peuvent perdre l'énergie acquise. La recombinaison peut être radiative ou non. Ces derniers processus peuvent être la désexcitation sur des centres d'impuretés ou bien l'effet Auger.

La durée de vie radiative τ_R et la durée de vie totale τ_T sont reliées par :

$$\frac{1}{\tau_T} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (IV.11)$$

où τ_{NR} est la durée de vie pour des processus non radiatifs.

Les processus de recombinaison radiative nous intéressent particulièrement car il faut pouvoir démontrer que ce type de recombinaison n'est pas un processus négligeable devant les autres.

Le chemin à suivre sera la détermination expérimentale de la durée de vie totale dans du PbSe type N et un calcul de τ_R à l'aide du coefficient d'absorption expérimental à 300°K. Nous verrons ensuite leur évolution en fonction de la température.

α. Effet photomagnétoélectrique (48,49,50)

Un échantillon semiconducteur parallélépipédique (Fig.IV.19) est éclairé sur une de ses faces avec une densité H_S de photons par seconde (ces photons sont fortement absorbés). On applique perpendiculairement un champ magnétique B et on observe dans une direction perpendiculaire aux précédentes une certaine tension V_{PME} (48). En effet, le rayonnement crée à partir de la surface un gradient de concentration de porteurs. Ces porteurs diffusent donc vers l'intérieur du semiconducteur. Le champ magnétique agit sur ce courant de porteurs et fait dévier les charges en les séparant. Dans la figure IV.19 les électrons seront déviés vers le bas et les trous vers le haut. La tension qui apparaît aux bornes est fonction de la mobilité μ des porteurs et de leur durée de vie τ_T . On peut donc, par des expériences de ce type, arriver à déterminer la durée de vie des porteurs si on connaît la mobilité et le nombre de photons incidents.

Des mesures de durée de vie par effet PME ont été faites à 300°K sur le PbS (51). InSb a été étudié en fonction de la température (52,53,54), mais, à notre connaissance, il n'existe pas de mesure de durée de vie par effet PME sur le PbSe.

B.G. KOLOMIETS et V.N. ARICHEV (55) ont étudié la réponse des couches polycristallines de PbSe à 300°K à des flash de lumière mais ils concluent que la constante de temps (de l'ordre de 10^{-2} sec) ne peut pas correspondre à la durée de vie des porteurs.

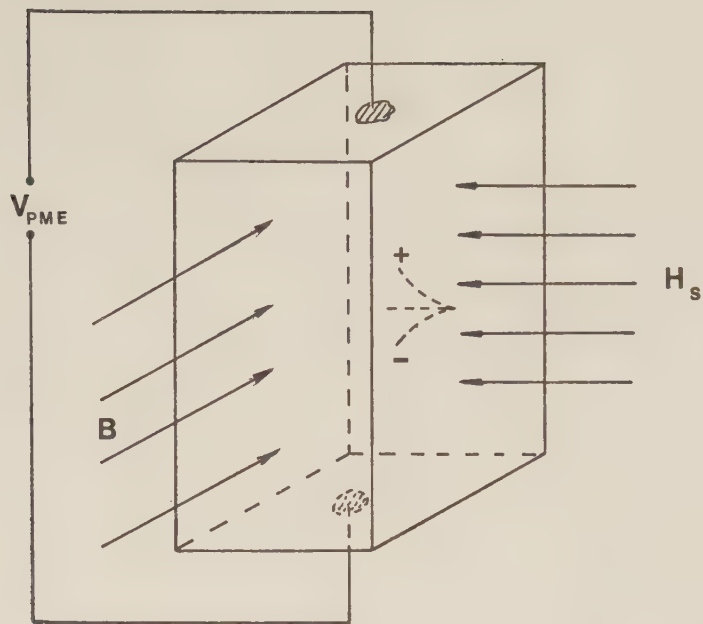


FIGURE IV.19 - Schéma de principe d'observation de l'effet photo-magnéto-électrique

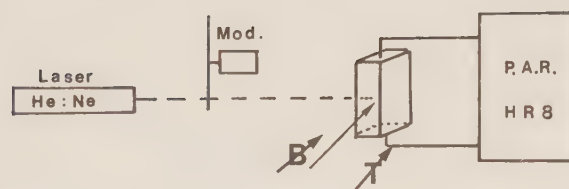


FIGURE IV.21 - Schéma expérimental de mesure de l'effet photo-magnéto-électrique.

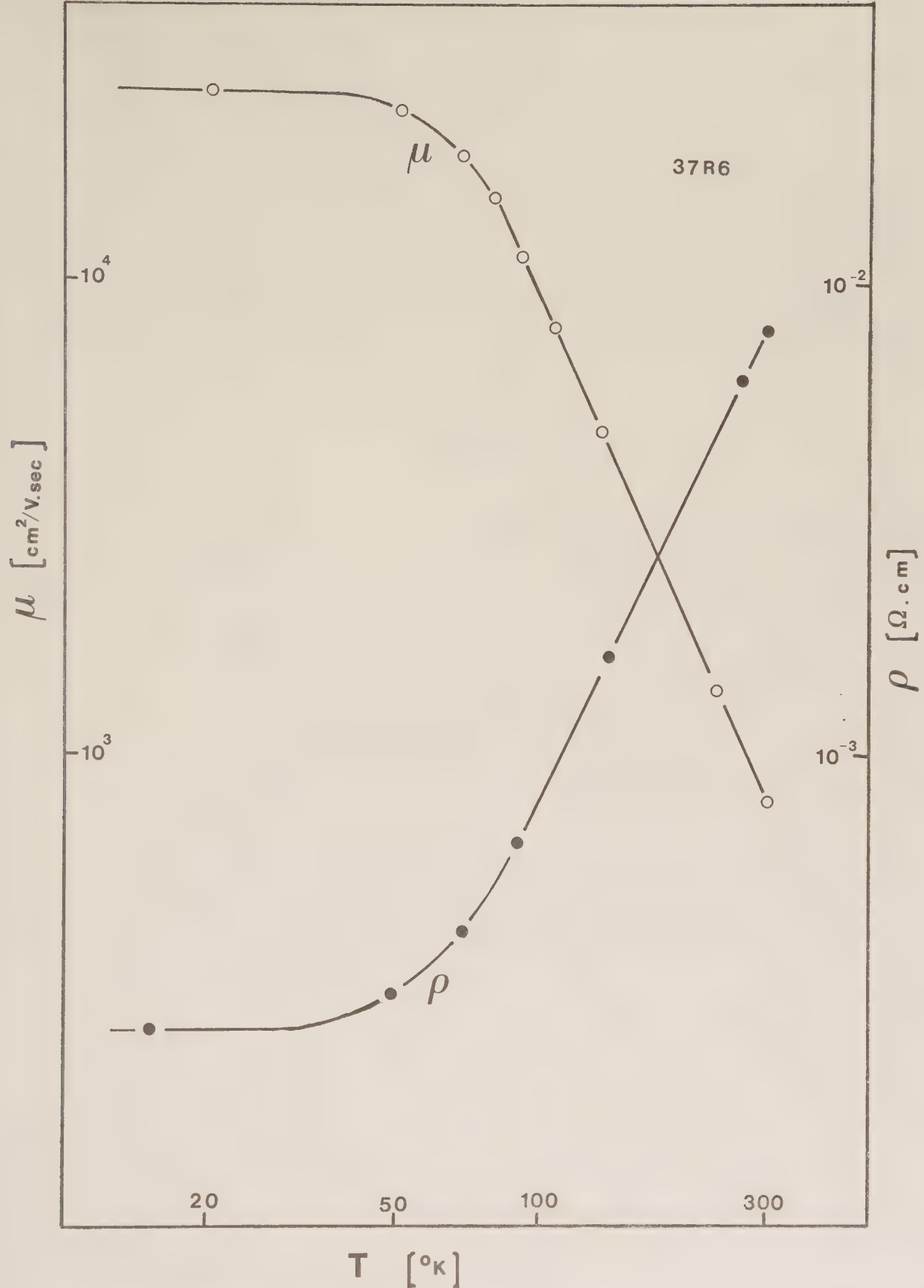


FIGURE IV.20 - Mesures de mobilité et de résistivité sur le matériau 37R6 en fonction de la température.

Nous avons donc entrepris ces mesures pour pouvoir déterminer τ_T en fonction de la température. Malheureusement, nous n'avons pas pu effectuer les expériences sur les matériaux à partir desquels étaient diffusées nos diodes. Nous avons pris un matériau type N de caractéristiques similaires à ceux utilisés.

TABLeAU IV.3

Matériau	37 R6	
Température °K	300	77
Nombre de porteurs cm^{-3}	9×10^{17}	$7,5 \times 10^{17}$
Mobilité $\text{cm}^2/\text{v}.\text{sec.}$	800	15 000

A l'aide du montage décrit dans le chapitre III, on a fait des mesures de mobilité et de résistivité en fonction de la température. Les résultats de ces mesures sont montrés dans la figure IV.20.

C'est donc sur ce même échantillon que nous avons mesuré V_{PME} à l'aide du montage représenté schématiquement dans la figure IV.21. L'échantillon placé à l'intérieur d'un cryostat à température variable est éclairé avec un laser He:Ne de puissance connue. Le faisceau est modulé à 480 Hz et on mesure V_{PME} à l'aide d'une détection synchrone P.A.R. H.R.8 en fonction du champ magnétique appliqué.

La figure IV.22 montre le résultat de ces mesures. L'effet n'est linéaire avec B que pour des champs assez faibles, surtout à basse température. Cette saturation est prévue par la théorie de l'effet^[52] et, pour les calculs, on restera dans la partie linéaire où $\mu B \ll 1$.

S'il arrive sur le matériau une densité H_S photons /sec et si le rendement pour la création des paires électron-trou est de η , on peut montrer que sous l'influence d'un champ magnétique B il existera, en reliant les deux extrémités de l'échantillon, un courant de court-circuit donné par^[51] :

$$i_S = \left[\frac{\eta H_S}{x} \right] \left[\frac{kT}{e} \right]^{1/2} \mu^{3/2} \quad (\text{IV.12})$$

où η : efficacité ; nombre de paires créées par photon incident.

e : charge de l'électron.

x : longueur de l'échantillon.

τ : durée de vie des porteurs minoritaires.

$\mu = 2 / \left(\frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_p} \right)$ mobilité combinée.

Dans nos calculs, i_S a été pris égal à la tension en circuit ouvert divisé par la résistance de l'échantillon, $\mu_n = \mu_p$, $\eta = 1$ une fois déduites les pertes par réflexion et on a négligé les effets de surface. Grâce à ces approximations, on peut obtenir un ordre de grandeur de τ .

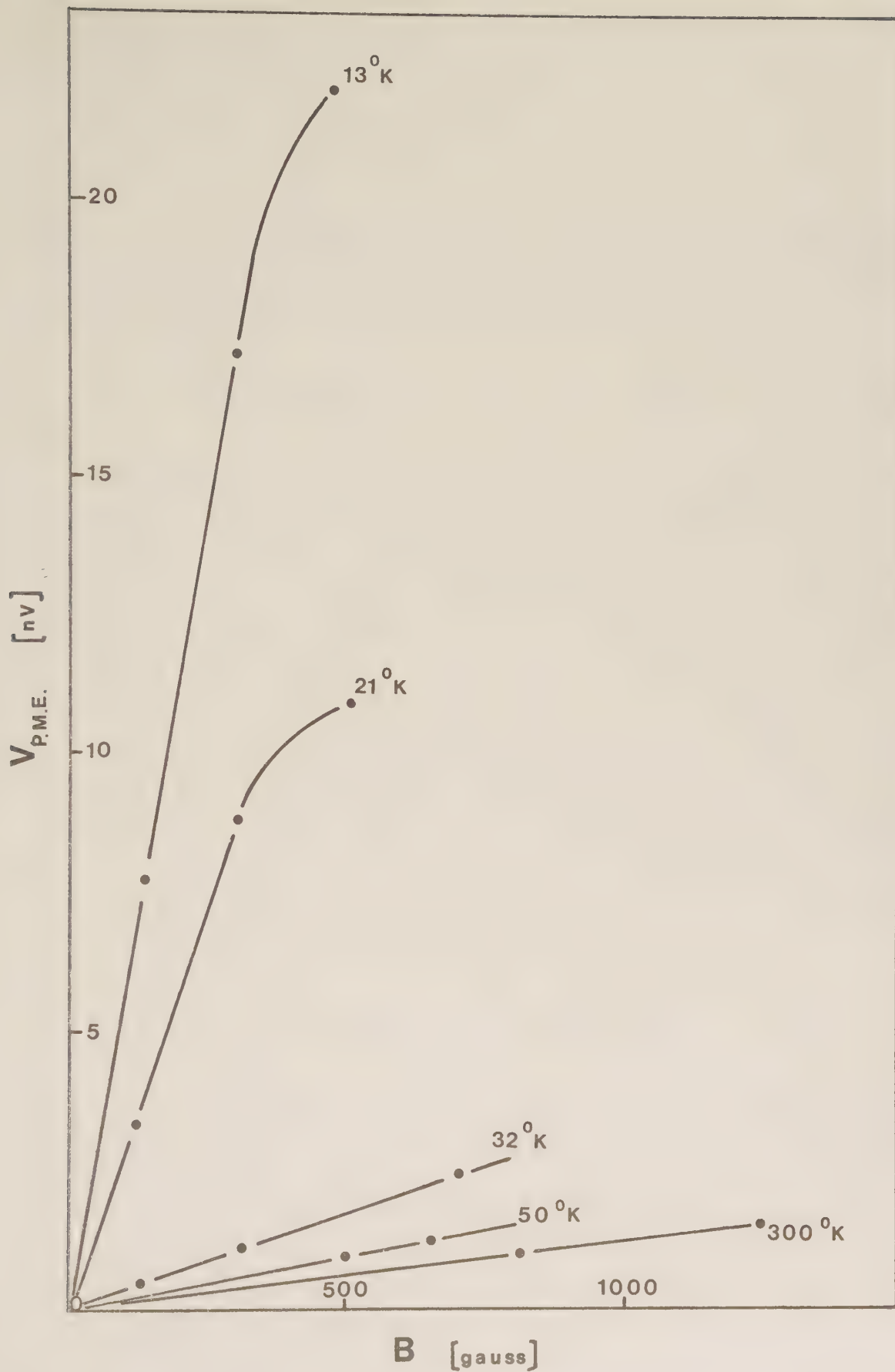


FIGURE IV.22 - Valeurs de la tension P.M.E en fonction du champ magnétique pour diverses températures. (échantillon 37R6).

La figure IV.23 donne les valeurs de τ_T en secondes en fonction de la température ainsi que les valeurs de longueurs de diffusion calculées à partir de :

$$L_p = \sqrt{\frac{\mu_p kT}{e}} \tau_T \quad (\text{IV.13})$$

où les mobilités des trous μ_p ont été prises égales à celles des électrons aux mêmes températures, ce qui a été vérifié dans d'autres études.

On voit que, d'après la figure IV.23, il faut atteindre des températures très basses pour que la longueur de diffusion des électrons devienne comparable aux épaisseurs des couches N des diodes. On ne peut donc pas expliquer une remontée du photovoltage aux forts coefficients d'absorption par un processus de diffusion de porteurs. Pour confirmer ceci, il a été réalisé une diode dans la série 8A avec une couche N de 580 μ . En effet photovoltaïque, aucune différence n'existait dans la forme du spectre par rapport aux diodes plus minces.

3) Calcul de la durée de vie radiative.

Van ROOSBROECK et SHOCKLEY⁽⁵⁶⁾ ont traité la recombinaison radiative dans le germanium en appliquant le principe du bilan détaillé et en égalisant les taux d'absorption et de génération à l'équilibre thermique. Ils ont démontré que le taux d'émission spontanée par unité de volume dû à la recombinaison électron-trou peut s'exprimer à l'équilibre thermique par :

$$R = 32^2 C \left(\frac{kT}{ch} \right)^4 \int_0^\infty \frac{n^3 K u^3 du}{e^u - 1} \quad (\text{IV.14})$$

où n : indice de réfraction

c : vitesse de la lumière

K : coefficient d'extinction avec $\alpha = \frac{4\pi nkv}{c}$ coefficient d'absorption

$u = \frac{h\nu}{kT}$ et $h\nu$ énergie du photon.

La contribution principale à l'intégrale vient de la région voisine du front d'absorption. En effet, à une énergie d'environ $10 kT$ supérieure à celle correspondant au front d'absorption, c'est le terme exponentiel qui l'emporte et l'intégrale devient très petite. Dans ces conditions, l'indice de réfraction sera une quantité dépendant peu de $h\nu$ dans le domaine d'intégration et on peut le sortir du signe somme en prenant une valeur moyenne. On peut donc transformer (IV.14) en :

$$R = \frac{8\pi}{h^3} \left[\frac{n}{c} \right]^2 \int_{E_0}^{E_0 + 10kT} \frac{\alpha(h\nu) (h\nu)^2 d(h\nu)}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (\text{IV.15})$$

Etant donné que $\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \right] \gg 1$, on a remplacé dans nos calculs le dénominateur dans l'intégrale de (IV.15) par : $\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$.

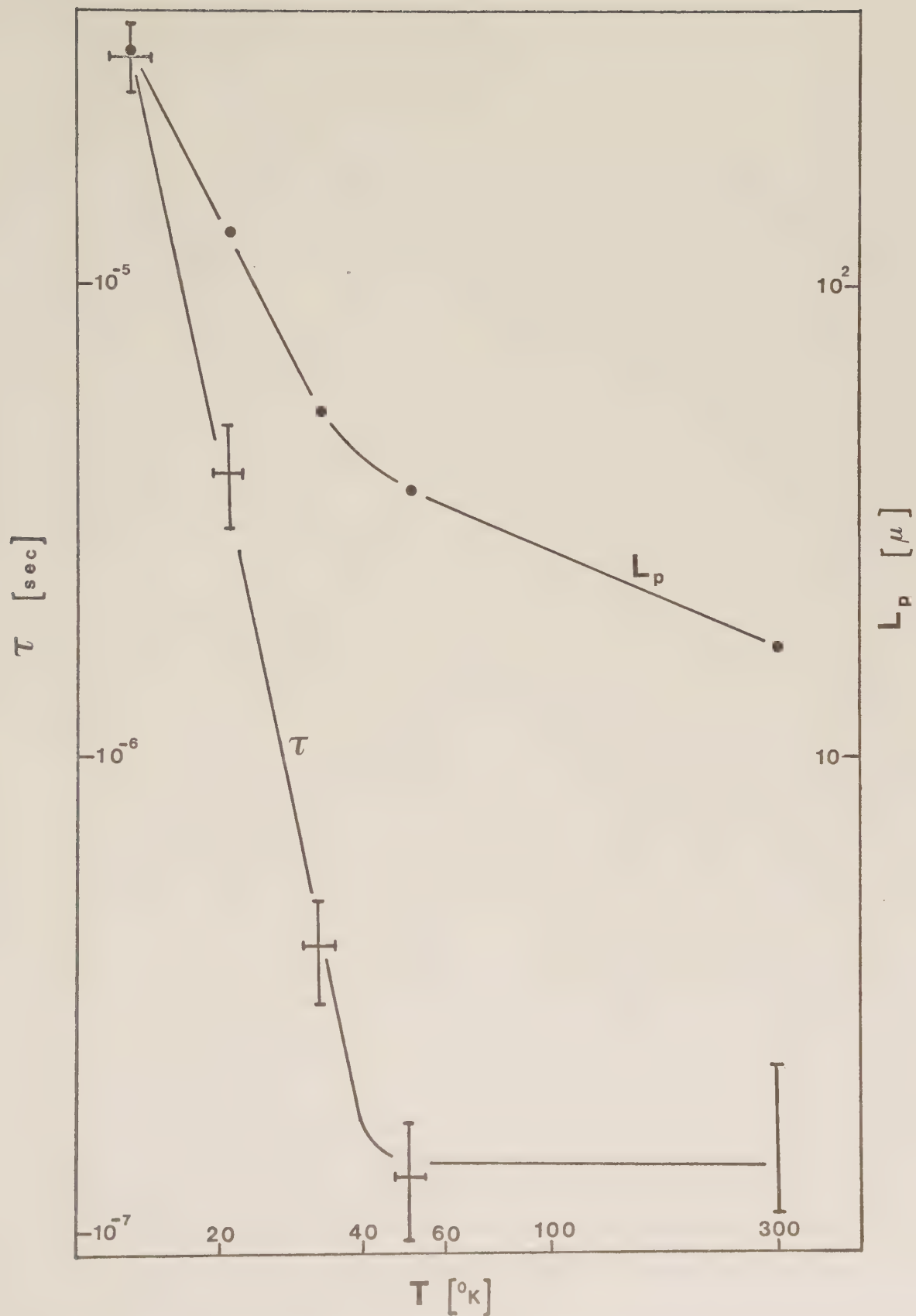


FIGURE IV.23 - Durées de vie et longueurs de diffusion des porteurs minoritaires en fonction de la température déduites de l'effet P.M.E.

Pour faire le calcul de R , il suffit donc de connaître le coefficient d'absorption du matériau et son indice de réfraction. Nous avons utilisé les résultats de PRAKASH⁽²⁰⁾ pour le front d'absorption à 300°K que nous avons complétés pour des énergies supérieures avec les mesures de A. MAITRE et R. LE TOULLEC⁽³⁷⁾ faites sur du matériau dégénéré. La valeur de l'indice de réfraction autour de la bande interdite a été prise égale à 5 d'après les mesures de J.N. ZEMEL et collaborateurs⁽¹⁸⁾ sur des couches minces.

La figure IV.24 montre : le coefficient d'absorption, la valeur de $\exp(-\frac{h\nu}{kT})$ et la valeur de l'intégrale pour le domaine d'énergie qui nous intéresse. Une intégration numérique de cette dernière nous conduit à :

$$R = 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

Ce taux d'émission spontanée va nous servir à déterminer la durée de vie radiative τ_R en suivant le développement présenté par J.S. BLAKEMORE⁽⁴⁴⁾. Cet auteur montre en effet que la durée de vie τ_R peut s'exprimer par :

$$\tau_R = \frac{n_i^2}{R \{ [4n_i^2 + N_r]^{1/2} + n_e \}} \quad (\text{IV.16})$$

où n_i : concentration de porteurs pour le matériau intrinsèque à 300°K.

N_r : nombre d'électrons libres moins nombre de trous libres dans le matériau N . Il correspond au nombre de porteurs déduit par mesures d'effet Hall.

n_e : nombre de porteurs excités par un processus extérieur.

La formule IV.16 n'est valable que pour un semi-conducteur non dégénéré et en supposant que le nombre de porteurs en excès n_e est distribué d'une façon homogène dans le matériau.

Le matériau 37R6 pour lequel nous faisons le calcul se situe en-dessous de la limite de dégénérescence à 300°K.

La relation IV.16 nous donne le comportement de τ_R avec la modulation et le dopage. A une même température, la durée de vie radiative sera maximum pour un matériau intrinsèque et pour lequel l'excitation n_e est nulle.

La concentration de porteurs dans le matériau intrinsèque a été calculée par E.H. PUTLEY⁽⁵⁷⁾ et il trouve $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à 300°K. Nous avons fait le calcul dans l'approximation des bandes paraboliques et nous trouvons $2,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. On utilisera cette valeur pour les calculs.

Dans le matériau 37R6 nous avons $N_r = 9 \times 10^{17}$ à 300°K. Avec IV.16 nous trouvons $\tau_R = 3,5 \times 10^{-7} \text{ sec.}$

En comparant cette valeur à celle rapportée dans la figure IV.23 on voit que l'émission radiative est un processus non négligeable vis-à-vis des autres mécanismes de recombinaison.

R. DALVEN⁽⁸⁾ a fait un calcul de $\tau_{R_{\max}}$, c'est-à-dire pour le matériau intrinsèque à partir de la valeur de R publiée par I.M. MACKINTOSH⁽⁵⁸⁾, elle-même déterminée à partir des mesures de transmission faites par D.G. AVERY⁽⁵⁹⁾ et A.F. GIBSON⁽³⁶⁾. La valeur donnée $\tau_{R_{\max}} = 7,5 \times 10^{-7} \text{ sec}$ ne peut être qu'indicative. Elle donne quand même le bon ordre de grandeur.

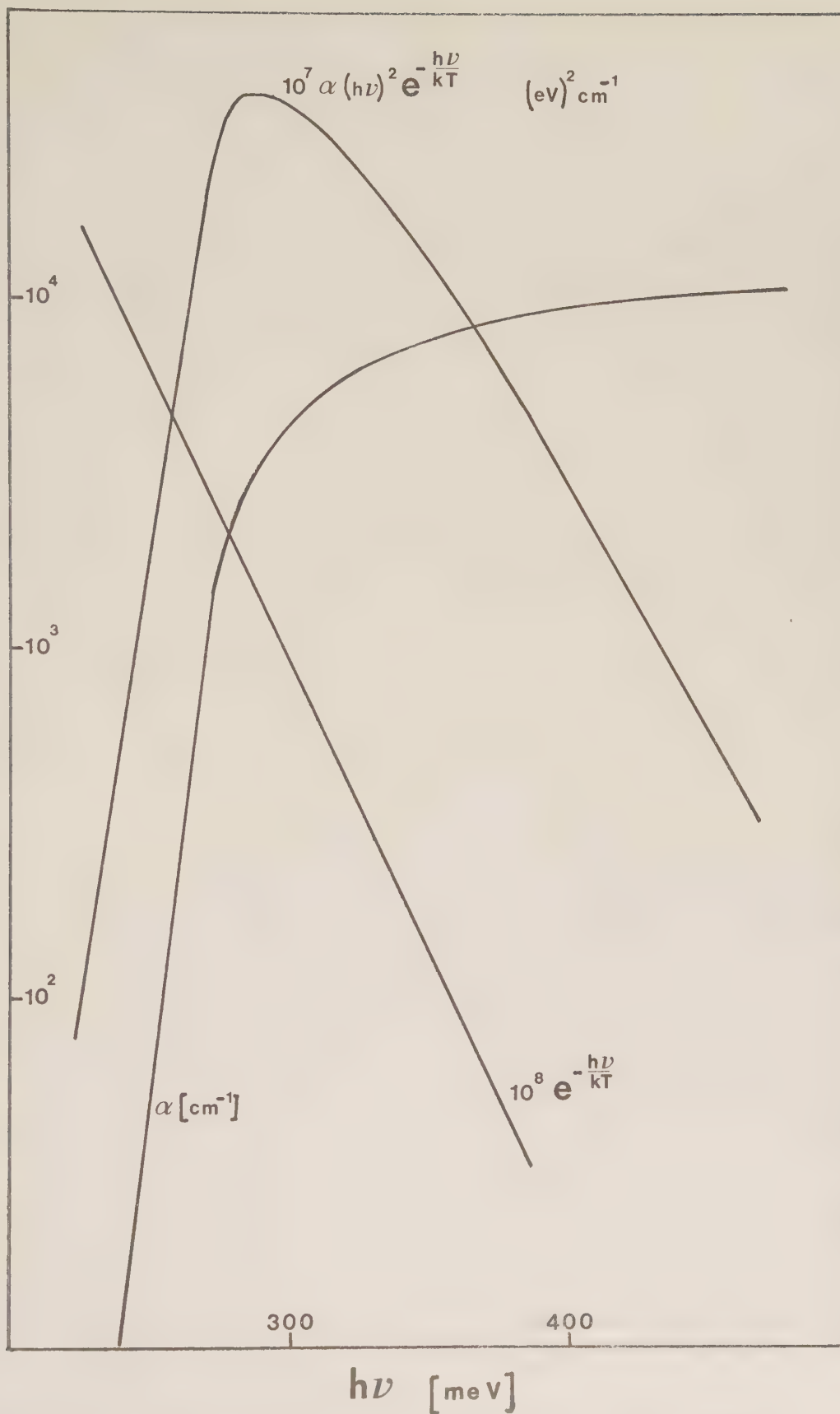


FIGURE IV.24 - Courbes servant au calcul de τ_R dans le PbSe à 300°K.

L'évolution de τ_R avec la température, si le matériau reste non dégénéré, serait un accroissement. Il est difficile de chiffrer ce changement car on ne dispose pas de spectres d'absorption pour du matériau pur à basse température.

Des expériences d'émission spontanée sur PbS⁽⁴²⁾ montrent qu'à basse température, le processus de recombinaison radiative est prédominant sur les autres. Les auteurs cités estiment des rendements quantiques, c'est-à-dire nombre de photons émis par nombre de porteurs excités, entre 10% et 50%. Il est très probable que, pour le PbSe, on ait un résultat du même ordre.

IV.3e - Rendement de capture à la jonction.

Les photons créés par le processus précédemment étudié sont émis d'une façon isotrope. Nous allons voir maintenant que, malgré cela, la capture de ces photons à la jonction est un phénomène très efficace.

Pour pouvoir chiffrer ce rendement, imaginons un photon émis dans la région N dégénérée. Ce photon aura une énergie à peu près correspondante à la bande interdite et le matériau qui l'entoure sera transparent pour cette énergie car le niveau de Fermi se trouve dans la bande de conduction. Si ce photon se dirige vers la jonction, il y sera absorbé contribuant ainsi au photovoltage. Si sa direction de propagation est autre, il arrivera à une surface semiconducteur-vide et il y aura deux possibilités.

Si l'angle fait entre sa direction de propagation et la normale à la surface est inférieur à l'angle de réflexion totale $\theta_{\max}$ donné par les lois de Descartes, il sortira et ne pourra pas contribuer à l'effet. Par contre, si cet angle est supérieur à $\theta_{\max}$, il sera réfléchi et, par réflexions internes multiples, il sera finalement absorbé à la jonction.

L'indice de réfraction à 300°K pour un photon d'énergie égale à la bande interdite vaut dans le PbSe⁽¹⁸⁾

$$n = 5.05$$

Donc l'angle de réflexion totale donné par

$$n \sin i = 1$$

où i : angle d'incidence

n : indice de réfraction du PbSe
vaut

$$i = \arcsin \frac{1}{5.05} = 11^{\circ}24' \sim 11.5^{\circ}$$

D'autre part, tous les photons incidents susceptibles de créer des paires électron-trou dans le matériau N correspondent à des coefficients d'absorption élevés dans le matériau. C'est-à-dire que ces paires seront créées à quelques microns de la surface de la diode.

Comme les dimensions latérales de la diode sont assez grandes par rapport à l'épaisseur de la couche N, on peut, en première approximation, considérer que tous les photons émis vers la jonction sont capturés par celle-ci.

Parmi ceux qui partent vers la surface seulement une fraction $(\frac{n-1}{n+1})^2 \times (1 - \cos \theta_{\max}) \sim 1\%$ réussiront à sortir le reste étant renvoyé par réflexion vers l'intérieur. On voit donc que le tendement de capture à la jonction donné par des considérations purement géométriques est voisin de l'unité. Il faut tenir compte du faible coefficient d'absorption (porteurs libres) qui peut modifier un peu ce résultat.

Les pertes par diffusion sont faibles car la qualité de la surface est spéculaire par rapport au visible et à plus forte raison pour des photons d'énergie voisine à la bande interdite.

IV.4 - Les diodes de PbSe comme détecteurs d'infrarouge.

On a vu dans la troisième partie de ce chapitre que les diodes de PbSe détectent le rayonnement infrarouge jusqu'à température ambiante. Nous avons donc entrepris des mesures pour pouvoir évaluer les performances de ces détecteurs et les comparer aux détecteurs existants travaillant dans le même domaine spectral.

Pour ce faire, nous avons mesuré la détectivité spécifique D^* . Cette grandeur⁽⁶⁰⁾ peut se définir comme étant la détectivité simple d'une cellule de surface unité (1 cm^2) et pour une bande passante d'utilisation égale à l'unité (1 Hz). La détectivité simple est par définition l'inverse du flux équivalent au bruit P_B ; c'est-à-dire la puissance du rayonnement incident pour laquelle la valeur efficace du signal à la sortie est égale à la valeur efficace du bruit engendré dans le détecteur.

Le détecteur est d'autant plus sensible que sa détectivité est plus grande. On peut donc exprimer la détectivité spécifique par :

$$D^* = \frac{F}{A} \times \sqrt{A} \times \sqrt{\Delta f}$$

où

$F = \frac{S}{P} = \frac{\text{signal donné par le détecteur}}{\text{puissance reçue par le détecteur}} = \text{facteur de réponse}$, s'exprime en volts/watt et est généralement une fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident de la fréquence de modulation de ce rayonnement et de la température à laquelle opère le détecteur.

B = bruit du détecteur ramené à la bande passante Δf de l'amplificateur.

A = aire de détecteur qui reçoit le rayonnement.

Δf = bande passante de l'amplificateur.

Les mesures ont été faites à l'aide du montage de la figure IV.25.

La source de rayonnement est un four de céramique chauffé électriquement. Avant les mesures, on a laissé stabiliser en température pendant quatre jours. Vu les dimensions du four (1.2 cm de diamètre, 70 cm de longueur) le pouvoir émissif ne diffère guère de celui du corps noir parfait⁽⁶¹⁾. On a donc pu calculer, à l'aide des tables⁽⁶²⁾ qui donnent l'intensité monochromatique du rayonnement hémisphérique d'un corps noir parfait, la distribution spectrale de la puissance émise par unité d'angle solide. On a utilisé un filtre Perkin-Elmer plus un verre spécial derrière le diaphragme pour avoir une bande de rayonnement centrée autour de $\lambda = 4,5 \mu$, la fréquence de modulation étant de 480 Hz.

Connaissant les distances four-diaphragme-diode les grandeurs de diaphragme, l'aire de la diode et la transmission du système filtre + verre + fenêtre en K.R S.5, on peut par des considérations géométriques déterminer la puissance reçue par la diode.

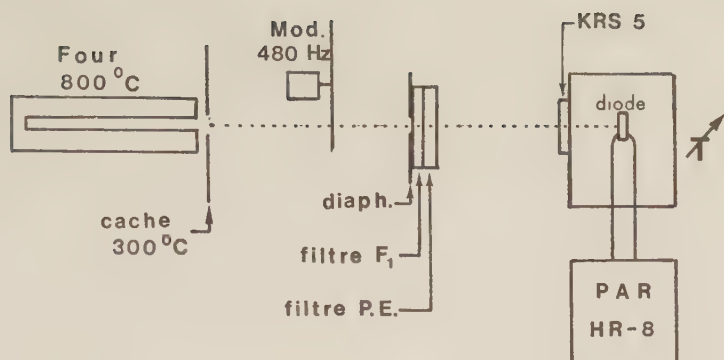


FIGURE IV.25 - Montage expérimental de mesure de la détectivité spécifique des diodes de PbSe.

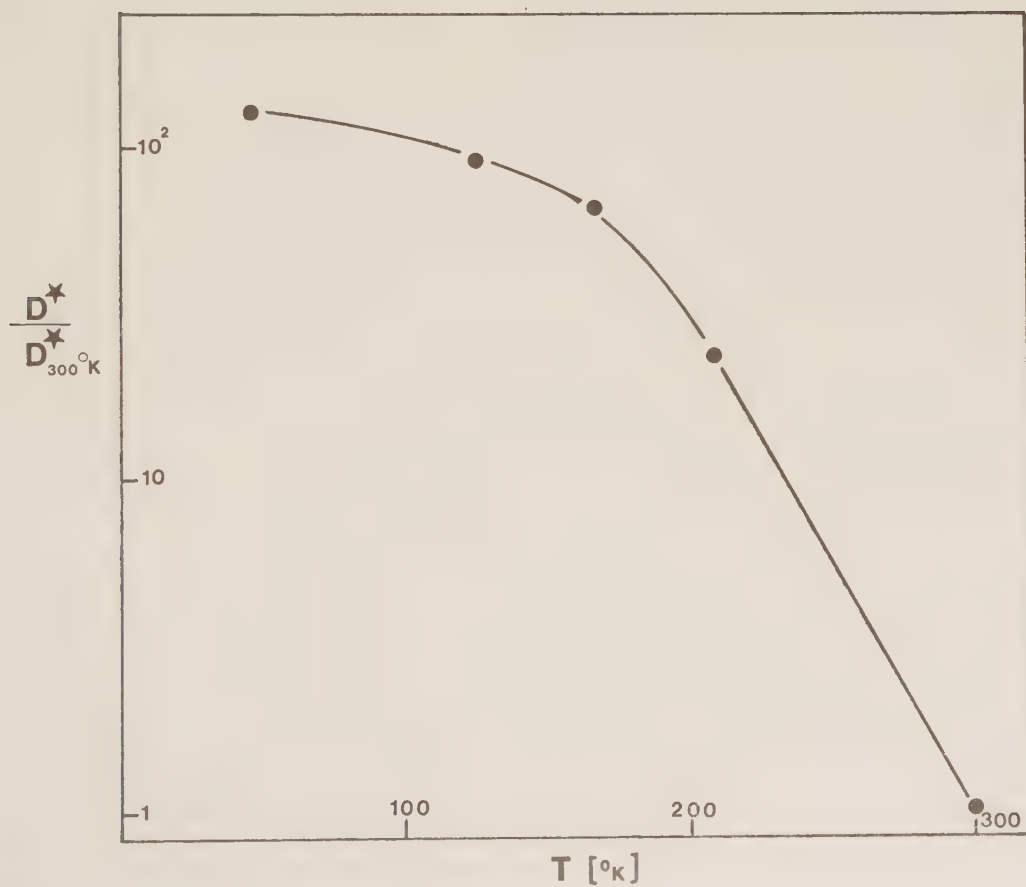


FIGURE IV.26 - Variation relative de la détectivité spécifique d'une diode de PbSe en fonction de la température

$$W_1 = \frac{W_0 A_1 X_1}{\pi} \frac{A_2}{d^2}$$

où W_0 : puissance totale émise par unité de surface de la source.

A_1 : aire de la source.

X_1 : facteur de correction pour tenir compte de la transmission des filtres émissivité de la source et absorption atmosphérique.

A_2 : aire du détecteur.

d : distance entre source et détecteur.

La détection du signal a été faite à l'aide d'une détection synchrone Princeton Applied Research, type H.R.8. Cet appareil nous a servi à faire les mesures de bruit du détecteur. La bande passante Δf est donnée par les constructeurs.

Nos mesures ont été faites sur le diode 4D01 attaquée à travers la couche P. Cette diode, à la suite de décapages successifs, présentait une caractéristique de redressement excellente. La résistance incrémentale de la jonction mesurée à 500 Hz était de 800 Ω à 77°K. Comme la surface de la jonction était de 0,36 mm², on avait un produit $R_1 \times A_2 = 3 \Omega \text{ cm}^2$ qui est une valeur élevée pour ce type de diodes. (41)

Les mesures donnent à 77°K :

$$F = 56 \text{ V/W}$$

$$D^* = 1,4 \times 10^9 \text{ W}^{-1} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ à } 4,5 \mu.$$

La détectivité spécifique au pic de photodétection pour cette diode est de $D_{\text{pic}}^* = 9 \times 10^{10}$ à $\lambda = 7,2 \mu$

Cette valeur D_{nic}^* est très élevée. Dans nos conditions de mesure il n'existait pas un fond à température ambiante d'ouverture 2π . En effet, le détecteur était entouré par un cache en cuivre froid ($\sim 100^\circ\text{K}$) avec une ouverture de l'ordre de 60° par où le rayonnement arrivait. D^* nous indique que les performances de ces détecteurs sont excellentes.

D'autre part, le facteur de réponse d'une diode photovoltaïque peut s'exprimer

$$F = \frac{enR_1}{h\nu} \quad (\text{IV.17})$$

où $\eta(h\nu)$: rendement quantique = nombre de porteurs qui arrivent à la jonction / nombre de photons incidents.

R_1 : résistance incrémentale à $V = 0$

$h\nu$: énergie du photon.

Pour des diodes dans lesquelles le bruit de Johnson est dominant et mesuré avec $\Delta f = 1 \text{ Hz}$, on peut écrire :

$$D^*(h\nu) = \frac{F A^{1/2}}{B} = \frac{en(h\nu) (R_1 A)^{1/2}}{2 h\nu (kT)^{1/2}} \quad (\text{IV.18})$$

A l'aide des formules (IV.17) et (IV.18), des mesures de photovoltage à $h\nu$ fixe et de R_1 en fonction de la température, on verra l'allure de la variation de $D^*/D_{300^\circ\text{K}}^*$.

L'énergie du photon choisi est 281 meV . Cette énergie correspond au plateau de photodétection. R_1 a été mesuré à 700 Hz avec une tension de balayage de l'ordre de 2 mV .

La variation de $n/n_{300^\circ\text{K}}$ en fonction de la température est obtenue en divisant les photovoltages mesurés à $h\nu = 281 \text{ meV}$ par la résistance incrémentale. On introduit cette variation dans (IV.18) et on peut obtenir $D^*/D_{300^\circ\text{K}}^*$. La figure IV.26 nous montre les résultats de ce calcul sur la diode 4B07 attaquée sur le côté P. Cette figure montre que ces diodes sont de bons détecteurs pour des températures assez élevées et ont des performances intéressantes même à la température de la neige carbonique.

Un autre avantage de ce type de détecteur est qu'on peut en réaliser avec des caractéristiques de détection à large bande (défectivité constante) ou bande étroite. En effet, en choisissant le matériau, la température de diffusion et la façon d'attaquer la diode, on peut, soit avoir un détecteur de spectre plat à partir du front, ou bien un pic de détection aux environs de la bande interdite. La figure IV.27 nous montre deux de ces spectres à 77°K . Celui correspondant à la diode 8A13 a été obtenu en attaquant la diode à travers la région N épaisse de 560μ et celui de la diode 4D01 à travers la couche P diffusée. Pour ce dernier, la largeur à mi-hauteur est de 18 meV et on voit qu'il y a un facteur 100 entre les défectivités au pic et au plateau haute énergie. Ce type de détecteur est, en fait, un détecteur sélectif à bande étroite.

La possibilité de réaliser des détecteurs accordés devient très intéressante si on utilise les composés ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. On sait que le fait d'introduire de l'étain en substitutionnel du plomb dans le PbSe a pour effet de diminuer la bande interdite de $9 \times 10^{-3} \text{ eV/mole \% Sn}$ (63,64). Des détecteurs photovoltaïques et photo-

conducteurs ont été réalisés^[41] pour différentes concentrations de Sn et les détectivités spécifiques de 3×10^9 cm.W⁻¹.sec^{-1/2} à 77°K pour $x = 6,4 \%$ et $h\nu_{pic} = 11,5 \mu$ nous indiquent que, moyennant un effort technologique, ces détecteurs pourront prendre la relève des Ge:Hg et probablement des Ge:Cu avec l'avantage considérable de travailler à la température de l'azote liquide et avec un temps de réponse très inférieur.

Les mêmes auteurs du Lincoln Laboratories, USA, ont réalisé des photodétecteurs en $Pb_{1-x}Sn_xTe$ dont les propriétés sont similaires et ont réussi des détectivités D^* comparables aux nôtres de 4×10^{10} cm.W⁻¹.sec^{-1/2} pour $x = 20\%$ et $h\nu_{pic} = 17\mu$, toujours à 77°K.

Ces détecteurs peuvent être auto-filtrants quand ils sont sélectifs. La baisse de la détectivité spécifique pour des photons d'énergie supérieure à la bande interdite est équivalente à l'interposition "naturelle" d'un filtre froid diminuant ainsi la température du fond vu par la diode, de 300°K à 77°K par exemple. Ce fait permet d'atteindre des détectivités spécifiques au pic plus grandes à cause de la diminution du bruit produit par le fond chaud.

IV.5 - Discussion et conclusions.

a- L'étude de l'effet photovoltaïque sur les diodes de PbSe nous a permis de mettre en évidence l'importance de la recombinaison radiative dans les réponses des diodes. Pour des énergies supérieures à celle de la bande interdite augmentée de la pénétration du niveau de Fermi dans la bande, il a été trouvé qu'un triple phénomène de conversion d'énergie pouvait expliquer les spectres de photovoltage :

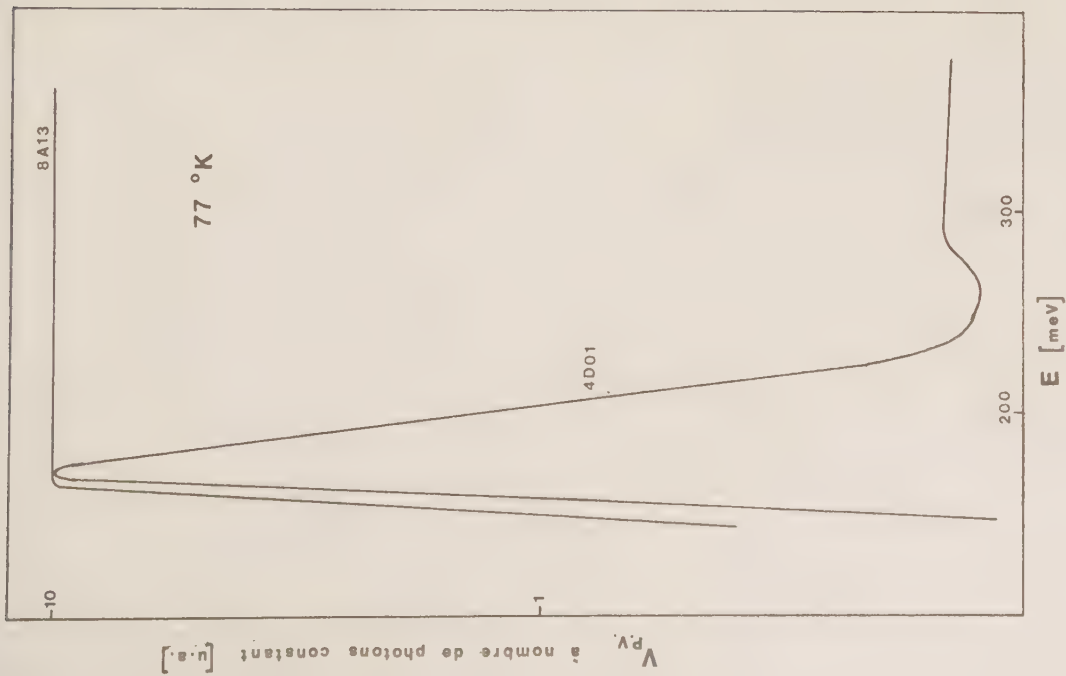


FIGURE IV.27 - Spectre de photovoltage d'un détecteur à bande étroite et d'un détecteur à large bande à 77°K.

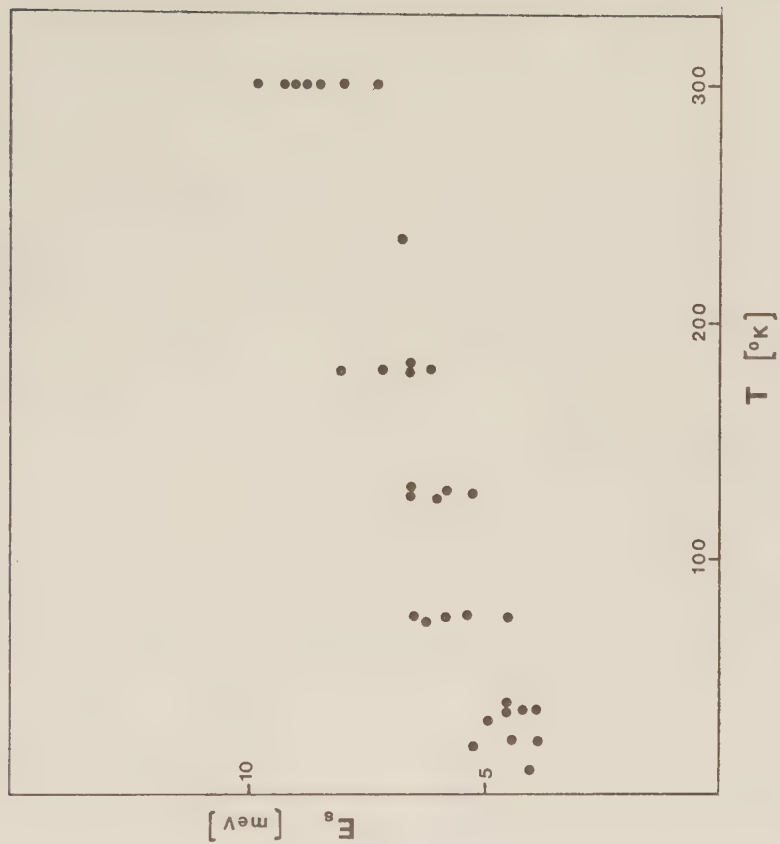


FIGURE IV.28 - Mesures des valeurs de E_g en fonction de la température pour toutes les diodes étudiées en effet photovoltaïque.

α) Absorption du photon dans le matériau dégénéré. L'énergie du photon est transformée en énergie potentielle d'un porteur dans la bande d'énergie supérieure.

β) Réémission d'un photon d'énergie proche de celle de la bande interdite

γ) Réabsorption du photon au niveau de la jonction. La paire créée est séparée par le champ existant à la jonction et contribue au photovoltage.

Un phénomène similaire a été déjà observé⁽⁶⁵⁾ dans des expériences de photoconductivité dans le tellure et cette fluorescence interne a été attribuée à la réémission de photons à la surface du matériau. Dans cette région, les contraintes mécaniques seraient à l'origine d'une déformation des bandes. Les photons émis dans cette région seraient donc faiblement absorbés dans le matériau.

A notre connaissance, le mécanisme de réémission dans les diodes photovoltaïques n'a pas été rapporté. Ceci parce que

δ) L'étude de cet effet a toujours été faite en attaquant la diode à travers la couche diffusée très mince, ou bien parallèlement à la jonction.

ε) Pour que cet effet soit appréciable, il faut travailler avec un matériau à bande interdite directe (fort coefficient d'absorption) dégénéré dans lequel la durée de vie radiative soit du même ordre de grandeur que la durée de vie totale et la diffusion de la lumière soit élevée pour que le rendement de capture à la jonction soit grand.

b. Cette étude nous a permis aussi de vérifier le comportement exponentiel du front d'absorption dans le PbSe.

Sans avoir à soustraire aucun $\alpha_{\min}$, le photovoltage a un front exponentiel qui a été mesuré avec grande précision et qui dans la plupart des diodes à basse température peut s'étaler sur trois ordres de grandeur. Les phénomènes qui peuvent être à l'origine de ce front exponentiel sont très nombreux [66,67]. Ce que nous avons mesuré est cette pente du front d'absorption dans toutes nos diodes et son évolution en fonction de la température. La figure IV.28 nous montre les résultats de ces mesures. Il est évident, d'après la figure, que l'énergie caractéristique E_S de ce front exponentiel ne décroît pas jusqu'à zéro quand la température tend vers zéro K. Dans la figure IV.28, on a représenté les énergies caractéristiques de l'exponentielle sans préciser les diodes sur lesquelles elle a été mesurée. En fait, il n'y a pas corrélation directe entre la dispersion observée et les caractéristiques du matériau de base. Cette dispersion semble être due à d'autres causes que nous n'avons pas établies.

c - Finalement, on a pu juger, par cette étude, des performances des diodes en tant que détecteurs d'infrarouge. Les détectivités spécifiques typiques pour les diodes avec de bonnes caractéristiques de redressement étaient de l'ordre de $10^{10} \text{ W}^{-1} \text{ cm Hz}^{-1/2}$ à 77°K, mesurées dans les conditions décrites au paragraphe 4.

Nous n'avons pas fait des mesures de rapidité sur nos détecteurs mais des mesures similaires réalisées par I. MELNGAILIS⁽⁴¹⁾ sur des diodes de $\text{Pb}_{0,936}\text{Sn}_{0,064}\text{Se}$ donnent des temps de montée de 15 n sec à 77°K. Ils s'avèrent être des détecteurs à la fois sensibles et rapides.

Il est donc intéressant de poursuivre ces études sur des détecteurs réalisés sur des composés ternaires.

CHAPITRE V

EFFET LASER

V.1 - Rappel théorique du laser à injection. ⁽⁶⁸⁾

C'est en 1962 que l'effet laser ⁽⁶⁹⁾ dans un semiconducteur (GaAs) a été observé par injection de porteurs minoritaires dans une jonction p-n. Depuis lors, l'effet laser a été observé dans la plupart des semiconducteurs "classiques" à bande interdite directe. En 1965, JF. BUTLER et collaborateurs ⁽³⁰⁾ réussissaient à obtenir l'effet laser dans une diode de PbSe à 12°K et bientôt après, l'effet a été observé dans les autres sels de plomb et certains mélanges ternaires ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$).

Nous allons donner ici brièvement la théorie de cet effet. Comme il a été dit au chapitre précédent, des porteurs excités (hors d'équilibre thermique) peuvent perdre leur énergie d'excitation par émission d'un photon. Il a été rappelé que d'autres mécanismes de recombinaison peuvent être présents, mais, pour ce qui nous intéresse, on peut les considérer seulement comme des mécanismes qui limitent la recombinaison radiative.

Pour créer des porteurs minoritaires en excès dans un semiconducteur, on peut faire appel à des photons d'énergie supérieure à la bande interdite (photoluminescence) à des électrons énergétiques (catholuminescence) ou bien à l'injection de porteurs minoritaires. C'est ce dernier mécanisme dont nous nous servons dans le laser à injection.

La façon la plus efficace pour créer des porteurs minoritaires électriquement est leur injection par une jonction p-n.

Considérons une jonction fortement polarisée en direct comme le montre la figure V.1. Un fort courant traversera la jonction et les populations de porteurs seront distribuées comme le montre la figure où on a supposé le matériau dégénéré de deux côtés de la jonction. La transition marquée par une flèche indique l'émission d'un photon par recombinaison électron-trou et elle sera d'autant plus probable que l'écart à l'équilibre des populations de porteurs sera plus grand. Nous avons pris comme exemple le cas d'une recombinaison dans la région de transition.

Dans un schéma de bandes et à 0°K, cette région aura la forme représentée dans la figure V.2. La transition marquée correspond à une transition directe.

Des différences notables existent dans les probabilités de transition dues à la structure de bandes du matériau. Si les extréma des bandes se situent au même point dans l'espace réciproque du cristal, les transitions se font avec conservation du vecteur d'onde. C'est le cas des transitions directes ou verticales (semiconducteurs à bande interdite directe). Si les extrema de bandes ne sont pas au même endroit dans l'espace des k , le vecteur d'onde électronique n'est pas conservé, la différence étant fournie par l'émission ou l'absorption d'un phonon. La probabilité pour une transition radiative indirecte est inférieure à celle correspondant à une transition directe, la raison étant la présence d'un terme additionnel qui tient compte de l'interaction électron-phonon dans l'élément de matrice de la probabilité de transition.

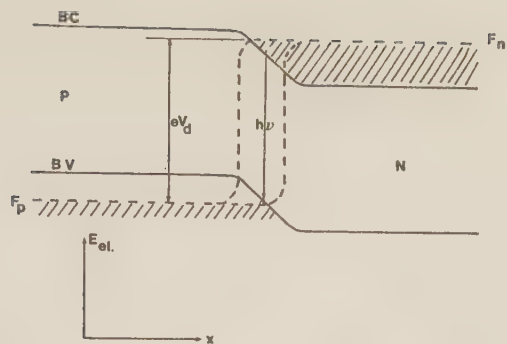


FIGURE V.1 - Jonction p-n fortement polarisée en direct.
 F_n et F_p : quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous.

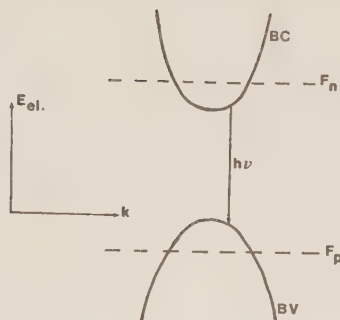


FIGURE V.2. Schéma des bandes pour un matériau inversé. La flèche indique la recombinaison radiative d'une paire électron-trou.

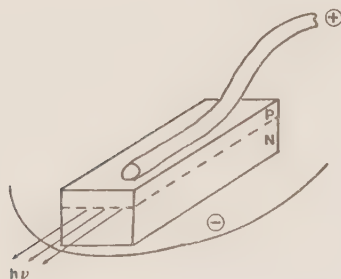


FIGURE V.3. - Montage d'un laser à injection. Les faces parallélépipédiques font de la diode un résonateur Fabry-Pérot.

Pour un corps à l'équilibre thermodynamique, les phénomènes de recombinaison radiative sont compensés par le processus d'absorption. Ainsi, nous avons pu, au chapitre IV, calculer le taux de recombinaison radiative total à partir des courbes expérimentales d'absorption.

Dans une situation hors d'équilibre, le taux de recombinaison spontanée est proportionnel aux densités d'états occupés et vides dans les bandes de conduction et de valence respectivement :

$$r_{\text{spont}}(E) \sim |P|^2 \rho_c(E) \rho_v(E-E_G) f_c(E) \left[1 - f_v(E-E_G) \right] \quad (\text{V.1})$$

où $|P|^2$: probabilité de la transition, supposée indépendante de k . peut être réduite, essentiellement dans le cas de recombinaison bande à bande seulement, au carré de l'élément de matrice de l'opérateur moment, c'est-à-dire :

$$|P|^2 = \left(\psi_v \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \right| \psi_c \right)^2$$

où

ψ_v et ψ_c sont les fonctions de Bloch des bandes de valence et de conduction.

$\rho_v(E-E_G)$ et $\rho_c(E)$: densités d'états des bandes de valence et de conduction respectivement.

$$f_c(E) = \left[1 + \exp \frac{E - F_n}{kT} \right]^{-1} \quad ; \text{ probabilité d'occupation}$$

électronique dans la bande de conduction.

$$f_v(E-E_G) = \left[1 + \exp \frac{E-E_G-F_p}{kT} \right]^{-1} \quad ; \text{ probabilité d'occupation}$$

électronique dans la bande de valence. (E_G : énergie de la bande interdite).

F_n et F_p : quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et les trous respectivement. ($F_n = F_p = E_F$ à l'équilibre).

La signification physique des quasi-niveaux de Fermi est la suivante : ils permettent de déterminer la probabilité d'occupation à énergie donnée des fermions d'un gaz qui n'est pas en équilibre thermodynamique avec le réseau mais dont les fermions sont en équilibre entre eux. Ceci suppose que le temps de relaxation de l'énergie c'est-à-dire le temps moyen que mettent les fermions pour être à l'équilibre entre eux est beaucoup plus court que la durée de vie qui est le temps moyen nécessaire pour qu'ils arrivent à l'équilibre thermique avec le réseau. Dans ces conditions, le quasi-niveau de Fermi a une signification non équivoque.

Un photon peut induire une transition électronique bande de conduction-bande de valence (absorption) ou bien induire une transition de désexcitation d'un autre porteur se trouvant dans la bande de conduction (émission induite). Pour avoir le taux net d'émission induite, on doit soustraire au taux d'émission induite celui de l'absorption induite. Cette opération n'est autre chose qu'une considération statistique sur les probabilités d'occupation des porteurs dans les bandes. En effet, le taux d'absorption sera proportionnel entre autres, à la probabilité d'occupation de l'état initial dans la bande de valence et la probabilité de trouver un état vide dans la bande de conduction, c'est à dire $f_v(1-f_c)$. Pour le taux d'émission induite, c'est l'inverse, c'est-à-dire $f_c(1-f_v)$.

On aura donc :

$$r_{st}(E) \sim |P|^2 \rho_c(E) \rho_v(E-E_G) \left[f_c(E) - f_v(E-E_G) \right] \quad (V.2)$$

De (V.1) et (V.2) on a :

$$r_{st}(E) = r_{sp}(E) \left[1 - \exp \frac{E-F}{kT} \right] \quad (V.3)$$

où $F = F_n - F_p$ différence entre les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous.

On voit qu'on aura un taux d'émission stimulée positif c'est-à-dire amplification de la lumière par émission des photons stimulés si $r_{st}(E) > 0$, donc pour des photons émis ayant une énergie

$$E_G < h\nu = E < \Delta F \quad (V.4)$$

Cette relation est appelée "première condition laser" et a été donnée pour la première fois par M. BERNARD et G. DURAFFOURG⁽⁷⁰⁾. La situation dans laquelle F_n et F_p pénètrent simultanément dans les bandes de conduction et de valence dans un certain volume du cristal est appelée inversion de population.

Pour observer l'effet dit "laser", c'est-à-dire la condition d'oscillation de la lumière, on a besoin d'une cavité résonante. Dans les lasers à injection, cette cavité est constituée par la diode elle-même de forme parallélipédique (résonateur type Fabry-Pérot). La figure V.3 montre le montage classique d'une diode laser

Les oscillations vont commencer quand le gain optique tout le long de la diode sera supérieur aux pertes totales dans la cavité. Ces pertes sont fondamentalement de deux sortes :

a- absorption sur les porteurs libres et diffusion

b- pertes aux faces de la cavité, car une fraction $(1-R)$ de la lumière arrivant sur une face va quitter la diode.

Si on appelle g : gain par unité de longueur $\alpha(\text{cm}^{-1})$: pertes par diffusion et diffraction par unité de longueur et R : réflexion sur une face de la cavité, la variation de l'intensité lumineuse pour un double trajet optique dans la diode s'écrit :

$$I = I_0 R^2 \exp(2g L - 2\alpha L) \quad (\text{V.5})$$

où L : longueur de la diode.

Le seuil de l'effet laser apparaît quand il n'y a pas d'atténuation dans ce parcours, c'est-à-dire pour un gain :

$$g = \alpha + \frac{1}{L} \log \frac{1}{R} \quad (\text{V.6})$$

Le gain d'un laser à injection est fonction de la densité de courant à travers la diode et augmente avec celle-ci. Le courant correspondant au seuil d'oscillation est appelé courant de seuil et il dépend fortement du matériau, de la température et des caractéristiques des jonctions p-n.

G. LASHER⁽⁷¹⁾ a étudié le courant de seuil pour une diode laser à 0°K, son calcul donne :

$$J_S = \frac{8\pi e n^2 v^2 \Delta v d}{c^2 \eta} \left(\alpha + \frac{1}{L} \log \frac{1}{R} \right) \quad (V.7)$$

où n : indice de réfraction du matériau à $E = h\nu$
 v : nombre d'onde du rayonnement.
 Δv : largeur à mi-hauteur de la raie d'émission spontanée.
 d : épaisseur de la région d'inversion.
 c : vitesse de la lumière dans le vide.
 η : efficacité quantique = nombre de photons créés par nombre de porteurs injectés.

La formule (V.7) ne nous donne pas la dépendance de J_S en fonction de la température. Les paramètres qui y interviennent sont tous dépendants de la température et ils varient dans le sens d'une augmentation de J_S avec T . Un calcul de J_S (0°K) suppose donc la connaissance de ces paramètres et celui fait pour GaAs, $J_S(0°K) \sim 130A/cm^2$ donne l'ordre de grandeur expérimental.

Les spectres d'émission spontanée et stimulée sont calculés comme il a été indiqué, à partir de :

$$r_{sp}(E) = \frac{4ne^2}{m_0 h^2 c^3} E |P|^2 V \int_0^\infty \rho_c(E') \rho_v(E'-E) f_c(E') \left[1 - f_v(E'-E) \right] \times dE' \quad (V.8)$$

$$r_{st}(E) = \frac{4ne^2}{m_0 h^2 c^3} E |P|^2 V \int_0^\infty \rho_c(E') \rho_v(E'-E) \left[f_c(E') - f_v(E'-E) \right] dE' \quad (V.9)$$

où m_0 : masse de l'électron
 V : volume du cristal
 $|P|^2$: élément de matrice interbande.

Ces intégrales ont été calculées dans le cas des bandes paraboliques par G. LASHER et F. STERN⁽⁷²⁾ et par F. STERN⁽⁷³⁾ pour des queues de densités d'états de forme gaussienne. Des densités d'états exponentielles de la forme $\rho(E) \sim \rho_0 \exp[-E/E_S]$ ont été utilisées pour déterminer la forme du spectre d'émission spontanée dans le GaAs⁽⁷²⁾ et DOUSMANIS et collaborateurs⁽⁷⁴⁾ ont étudié l'influence de ce type de distribution dans la variation avec la température du courant de seuil. Nous reviendrons sur cette question dans la partie réservée à l'effet laser dans le PbSe.

On peut noter que les meilleurs accords expérimentaux sont trouvés pour les calculs où l'on ne tient pas compte de la conservation du moment électronique dans la transition et pour des densités d'états qui présentent des queues, exponentielles ou gaussiennes, dans la bande interdite.

V.2 - Effet laser dans les diodes de PbSe.

a) Introduction

A l'aide du montage expérimental décrit dans le deuxième chapitre nous avons étudié l'effet laser dans des diodes de PbSe préparées et montées comme il a été décrit au premier chapitre.

Nous avons observé l'influence de la température sur la longueur d'onde d'émission et sur le courant de seuil de ces diodes. Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, nous avons fait des expériences sur des diodes préparées à partir des matériaux de base, de concentrations de porteurs différentes.

Les dénominations des diodes correspondent à celles notées dans le tableau IV.2 pour les photodétecteurs. On a utilisé des diodes faites à partir d'une même plaquette diffusée pour l'étude des effets photovoltaïque et laser, pour pouvoir comparer les résultats des deux phénomènes. Finalement, quelques expériences ont été réalisées sur des diodes de $Pb_{1-x}Sn_xSe$. On a pu ainsi observer l'effet laser entre 6 μ et 26 μ de longueur d'onde en faisant varier la température des diodes et la concentration d'étain dans le composé.

b) Seuils de stimulation en fonction de la température.

Les seuils de stimulation dans les diodes de PbSe ont été étudiés en régime d'impulsion. Les largeurs d'impulsion varient entre 1000 et 120 n sec et les fréquences de répétition sont comprises entre 5000 et 50 Hz selon la température de travail.

Le seuil de l'effet laser à une température donnée dépend de la concentration de porteurs du matériau du substrat. Comme toutes les diffusions ont été réalisées dans des conditions de température indentiques, il est possible de relier l'augmentation du seuil à la concentration de porteurs du matériau de départ.

Nous avons eu des difficultés à déterminer de façon nette le courant de seuil. En effet, pour un faible écart, à un certain courant, on passe brusquement d'un signal non détectable à un signal fort. Les analyses spectrales faites sur ce signal montrent souvent qu'on est déjà en régime laser. La figure V.4 montre le signal lumineux total en fonction du courant pour plusieurs températures pour la diode 7A07.

Par contre dans certains cas il a été possible d'estimer le passage entre le régime spontané-stimulé et le régime d'oscillations. La figure V.5 montre le signal total en fonction du courant pour la diode 3D19 à 85°K. On a aussi tracé sur cette droite en tiré une droite de pente 2. On voit que l'émission avant le seuil varie comme le carré de la densité de courant d'injection, ce qui indique un processus de recombinaison bimoléculaire dans lequel les populations des états initiaux et finaux varient avec l'injection

Ceci exclut la possibilité de recombinaison entre le niveau de Fermi dans une bande et l'extremum de l'autre bande et indique, au contraire, que le maximum du processus d'émission radiative spontanée a comme états initiaux et finaux les extrema des bandes de valence et de conduction, ou des états associés très proches en énergie (queues d'états). Ceci vient confirmer l'explication donnée au chapitre IV qui fait intervenir ce type de processus.

Dans le cas de la figure V.5, on prend le courant de seuil comme étant le courant qui correspond à l'extrapolation des deux droites marquées 1 et 2. Pour les diodes dont le comportement est illustré par la figure V.4, il est incontestable que le courant de seuil est inférieur ou égal au courant du début de l'émission supralinéaire.

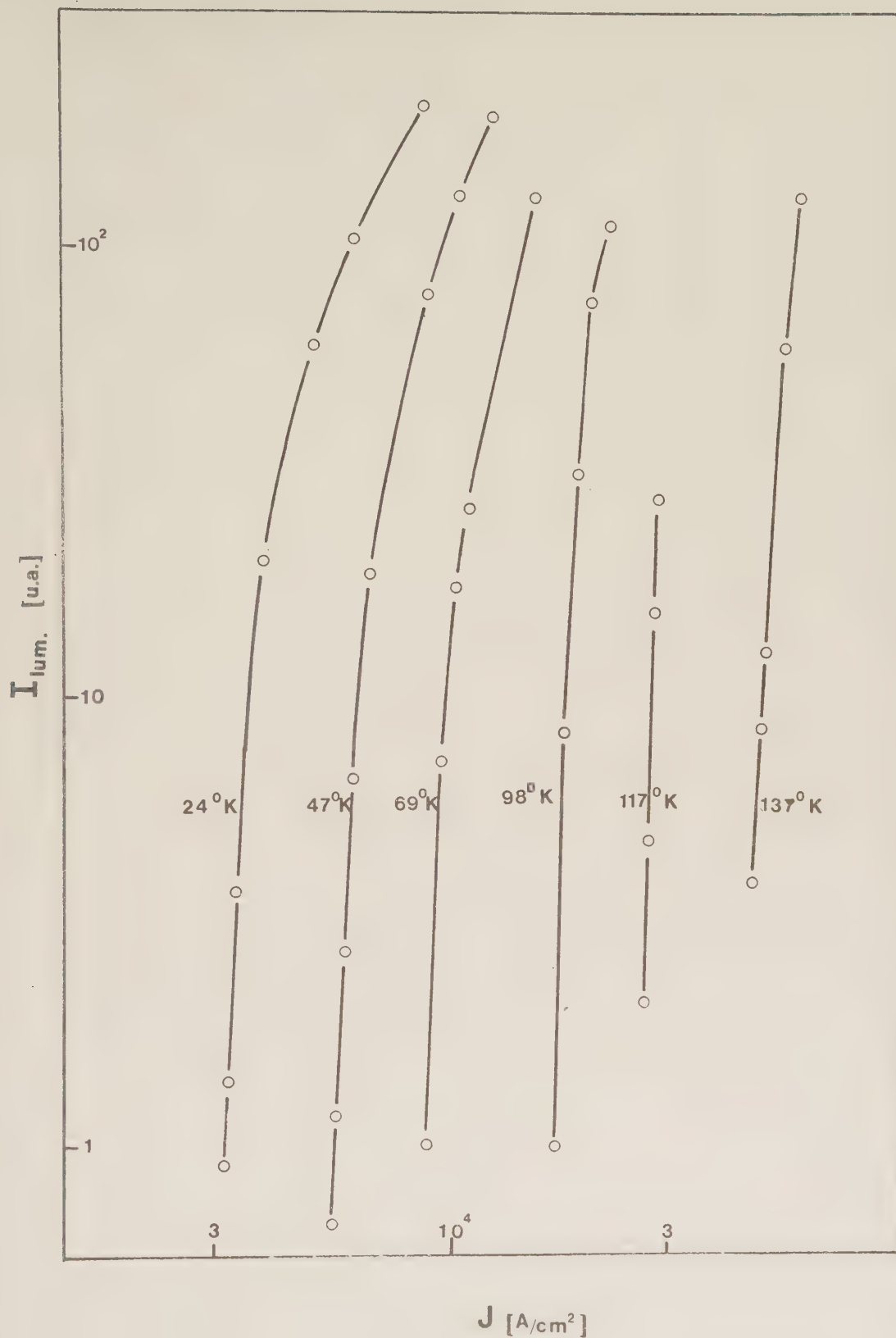


FIGURE V.4 - Intensité lumineuse en unités arbitraires en fonction de la densité de courant pour la diode 7A07 à différentes températures.

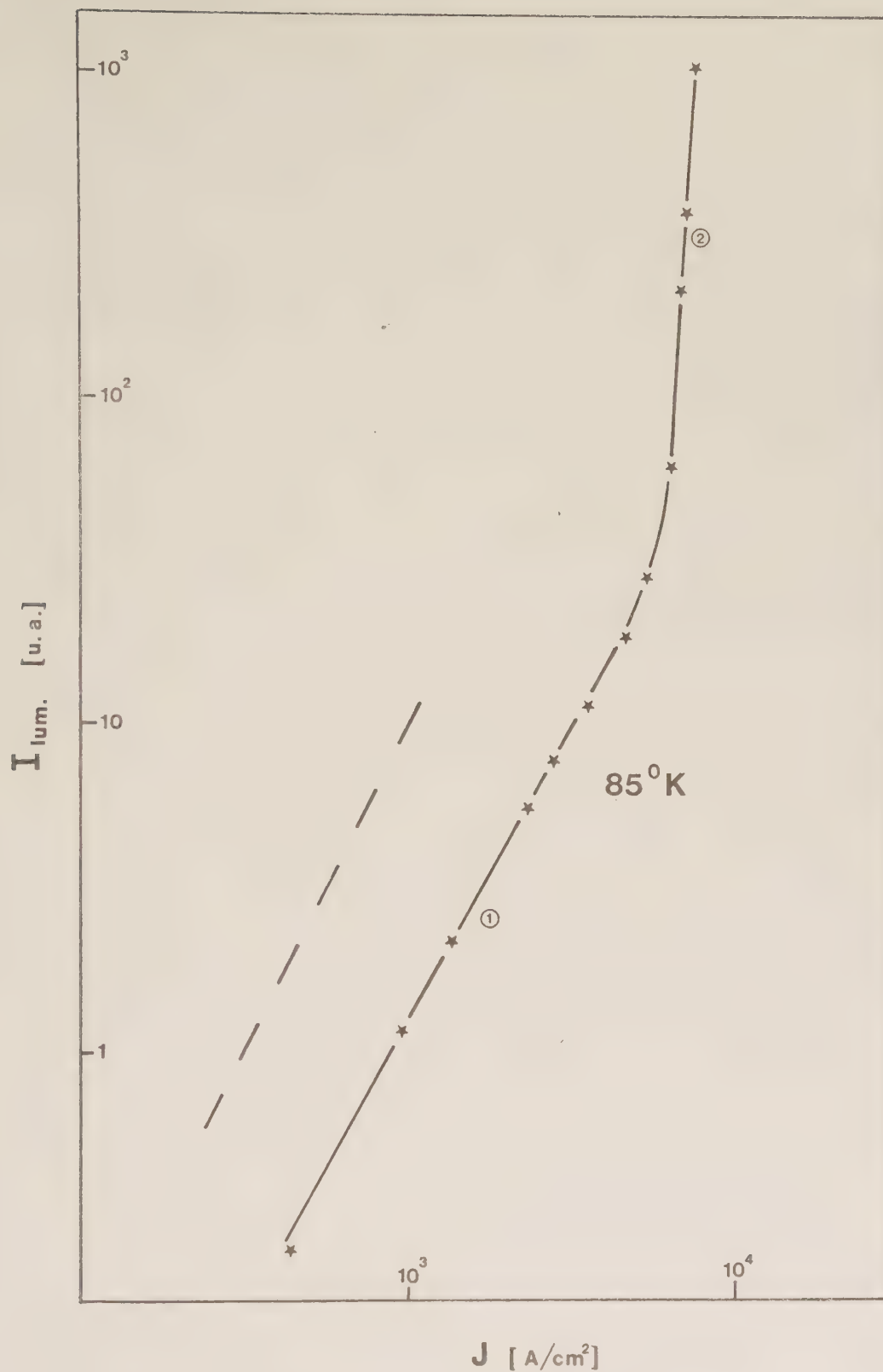


FIGURE V.5 - Intensité lumineuse en unités arbitraires en fonction de la densité de courant pour la diode 3D19 à $85^\circ K$. En traits tirés on représente une droite de pente 2.

Si on représente ce courant de seuil en fonction de la température, on obtient la figure V.6 où les différentes courbes représentent des diodes faites à partir des matériaux de différentes concentrations de porteurs.

On remarque dans cette figure que le seuil d'effet laser suit une loi exponentielle plutôt qu'une loi en puissance de la température. Ceci est d'autant mieux vérifié que le matériau de départ est plus dopé. Pour les diodes faites sur du substrat non dégénéré, la loi exponentielle ne se vérifie pas au-delà de 40°K, tandis que pour les diodes faites sur du matériau très dégénéré (5A06), cette loi exponentielle est vérifiée au-delà de 100°K.

Un comportement similaire a été observé pour les diodes de GaAs^(74,75) et de InAs⁽⁷⁶⁾ et il a été interprété comme étant dû au fait que l'effet laser a lieu entre queues de densités d'états exponentielles plutôt qu'entre bandes paraboliques.

De même dans le PbSe, comme nous le montrons plus loin, la densité de courant de seuil est plus faible pour des matériaux avec une plus grande concentration de porteurs. Pour réaliser la condition de BERNARD et DURAFFOURG : $\Delta F > h\nu$, il est en effet plus facile d'inverser un faible nombre d'états (queues exponentielles) que des niveaux des bandes où la densité d'états est plus importante.

Dans le PbSe on connaît mal l'origine des queues de densité d'états dans les bandes. Nous avons vu au chapitre IV l'explication fournie par PRAKASH sur le coefficient d'absorption. Les expériences d'effet laser que nous avons faites indiquent que l'écart à la stœchiométrie ou le dopage dans ce matériau est, au moins en partie, responsable de ces queues d'états.

Nous voyons dans la figure V.7 une représentation schématique d'une densité d'états exponentielle dans la bande de conduction. La loi de variation du seuil en fonction de la température peut s'expliquer si l'effet laser se passe entre queues de densité d'états par le raisonnement suivant⁽⁷⁴⁾ :

A 0°K les électrons remplissent tous les états dans la courbe de la figure V.7 jusqu'à une certaine énergie E_0 . Au-dessus de E_0 tous les états sont vides. La densité d'états par unité d'énergie à E_0 est suffisamment grande pour qu'une inversion de population à cette énergie donne un gain supérieur aux pertes.

Si la densité d'états est exponentielle autour de E_0 , on peut l'exprimer par :

$$\rho(E) = \rho_0 \exp \frac{E-E_0}{E_S} \quad (V.10)$$

où E_S : énergie caractéristique de l'exponentielle.

D'autre part, aux basses températures, la longueur d'onde d'émission laser a approximativement la même variation que la bande interdite en fonction de la température. Ce qui veut dire que les états qui interviennent dans l'effet laser se trouvent à une distance à peu près constante de la valeur E_G (Fig.V.7) qui donne la bande interdite pour la bande parabolique.

Quand on augmente la température, les électrons injectés se distribuent autour de E_0 sur un intervalle d'énergie de l'ordre de kT . C'est-à-dire que, pour amener le niveau d'inversion à E_0 , il faudra injecter un courant supplémentaire J_1 qui remplit les états jusqu'à E_0 .

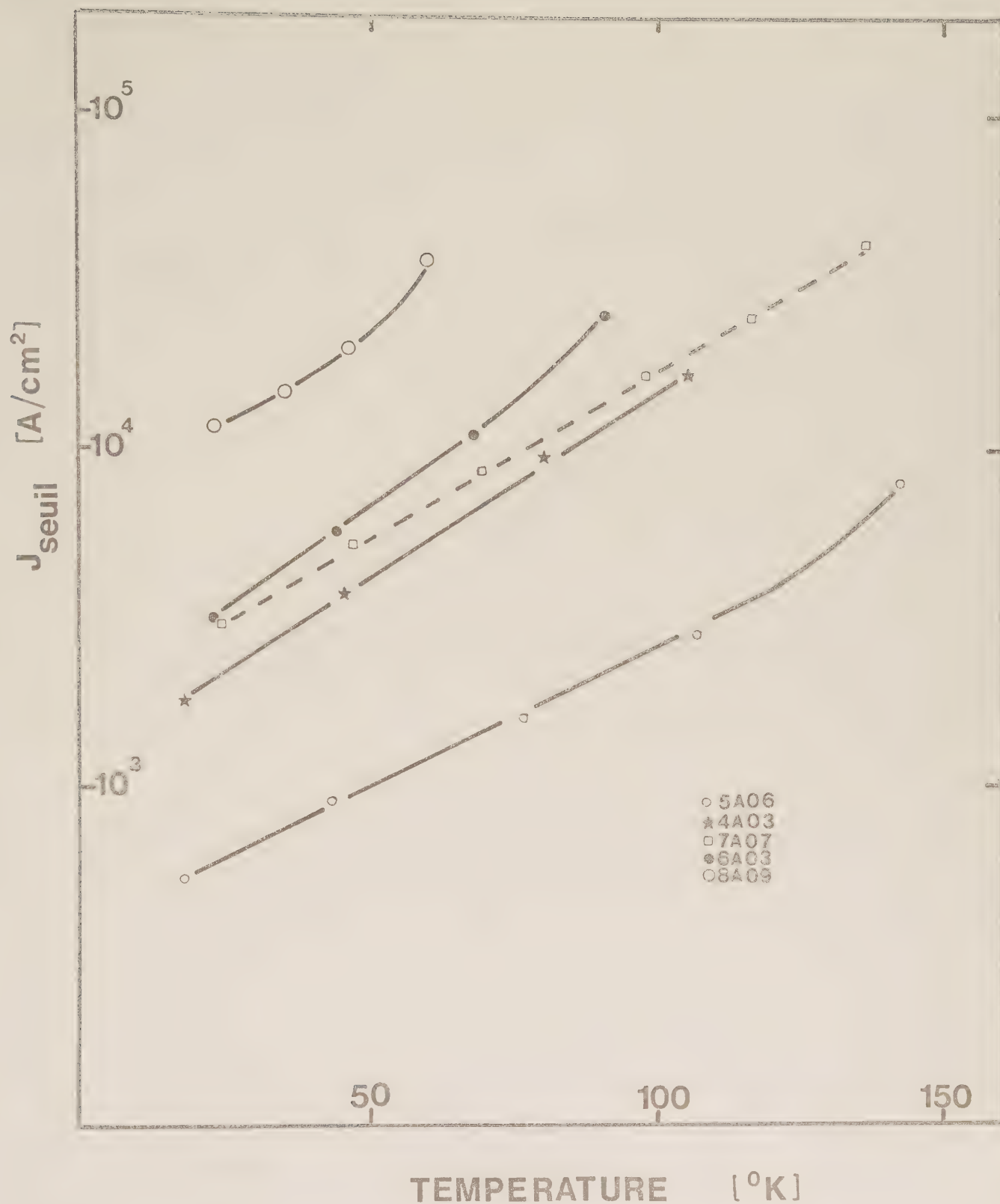


FIGURE 7.6. - Courants de seuil des diodes laser de PbSe en fonction de la température. Pour les concentrations du matériau de départ voir Tableau IV.2

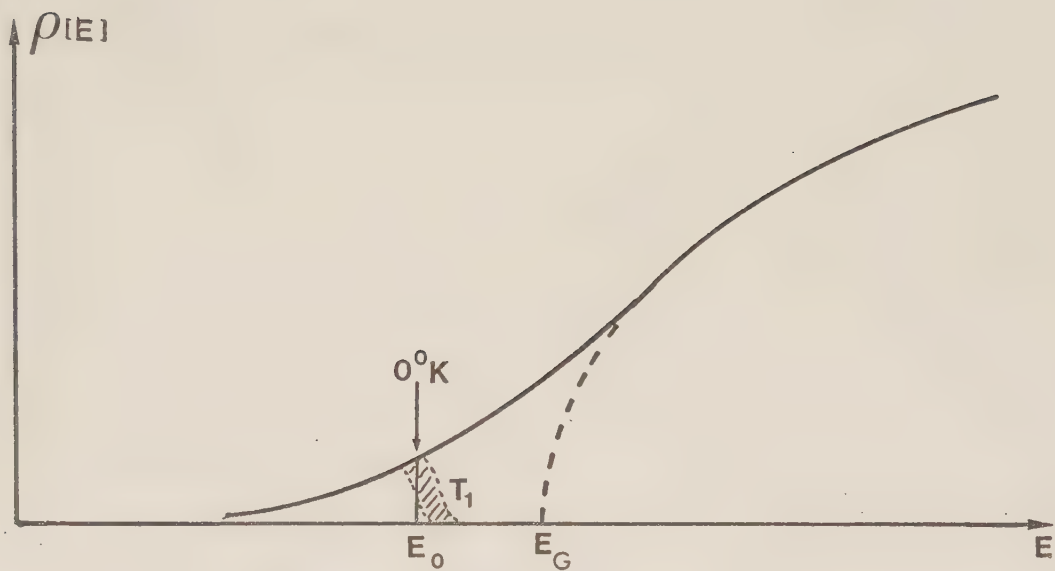


FIGURE V.7. - Modèle de remplissage d'une queue d'états d'après⁽⁷⁵⁾ en fonction de la température. La partie hachurée correspond au nombre de porteurs qu'il faut injecter à $T_1 > 0^\circ K$ pour avoir à cette température le gain nécessaire à l'effet laser.

Cette densité de particules va s'étaler entre $E_0 - kT$ et des énergies supérieures mais on la calcule en la supposant égale à celle nécessaire pour remplir les états entre E_0 et $E_0 + kT$. On a donc :

$$J_1 \sim \frac{ed}{\tau} \int_{E_0}^{E_0 + kT} \rho(E') dE' = \frac{ed E_S \rho_0}{\tau} \left[\exp \frac{kT}{E_S} - 1 \right] \quad (V.11)$$

où d : épaisseur de la région active
 τ : durée de vie radiative.

La densité de courant total de seuil à température finie sera alors celle correspondant à $0^\circ K$ donnée par (V.7) plus J_1

$$J_S = J_{T=0} + J_1 = \frac{8\pi en^2 v^2 \Delta v d}{c^2 n} \left(\alpha + \frac{1}{L} \ln \frac{1}{R} \right) +$$

$$\frac{ed E_S \rho_0}{\tau} \left[e^{kT/E_S} - 1 \right] \quad (V.12)$$

Ce calcul approché a donné de bons accords avec les résultats expérimentaux des diodes laser de GaAs. La relation (V.12) nous dit que, à partir des courbes expérimentales du seuil en fonction de la température, en soustrayant une quantité constante correspondant à la valeur extrapolée à $0^\circ K$ du courant de seuil, on peut trouver la valeur de E_S qui donne le meilleur accord expérimental.

Dans la figure V.8(a) on a représenté le courant de seuil en fonction de la température pour quatre diodes de la série 3A (substrat $n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à 77°K). Dans la partie b de la figure, on a représenté en pointillé la relation

$$J_1 = B \left| \exp \frac{kT}{E_S} - 1 \right| \quad (\text{V.13})$$

pour différentes valeurs de E_S . On voit que le meilleur accord avec la courbe expérimentale (courbe en trait plein) est obtenu pour $E_S \sim 5 \text{ meV}$. Rigoureusement, il faut que $E_S > kT$, c'est-à-dire que pour $E_S \sim 5 \text{ meV}$, $T_{\text{max}} \sim 60^\circ\text{K}$. L'accord pour $T > 60^\circ\text{K}$ est sans doute fortuit. En faisant le même accord pour les courants de seuil de la figure V.6, on obtient des valeurs de E_S qui varient entre $3,5 \text{ meV}$ pour les diodes moins dopées à $E_S = 5 \text{ meV}$ pour celles de la série 5A où $n \sim 6 \times 10^{18} / \text{cm}^3$.

Ces valeurs pour l'énergie caractéristique de l'exponentielle sont en bon accord avec celles trouvées par PRAKASH par absorption optique et aussi avec les résultats de J.M. BESSON⁽⁴⁵⁾ obtenus en émission. D'autre part, ces valeurs moyennées entre 10°K et 100°K correspondent bien aux pentes trouvées par absorption optique au niveau de la jonction par effet photovoltaïque (Fig. IV.28)

Pour résumer, nous dirons donc que, du comportement du seuil d'émission laser en fonction de la température, on peut déduire un processus radiatif faisant intervenir des queues de densité d'états en bas de bande. D'autre part, la différence observée dans les courants de seuil à basse température peut avoir comme origine une épaisseur de région active d plus grande dans les diodes moins dopées, c'est-à-dire un volume plus important à inverser, ou bien un rendement quantique inférieur dans ces diodes, ou un processus d'injection peu efficace.

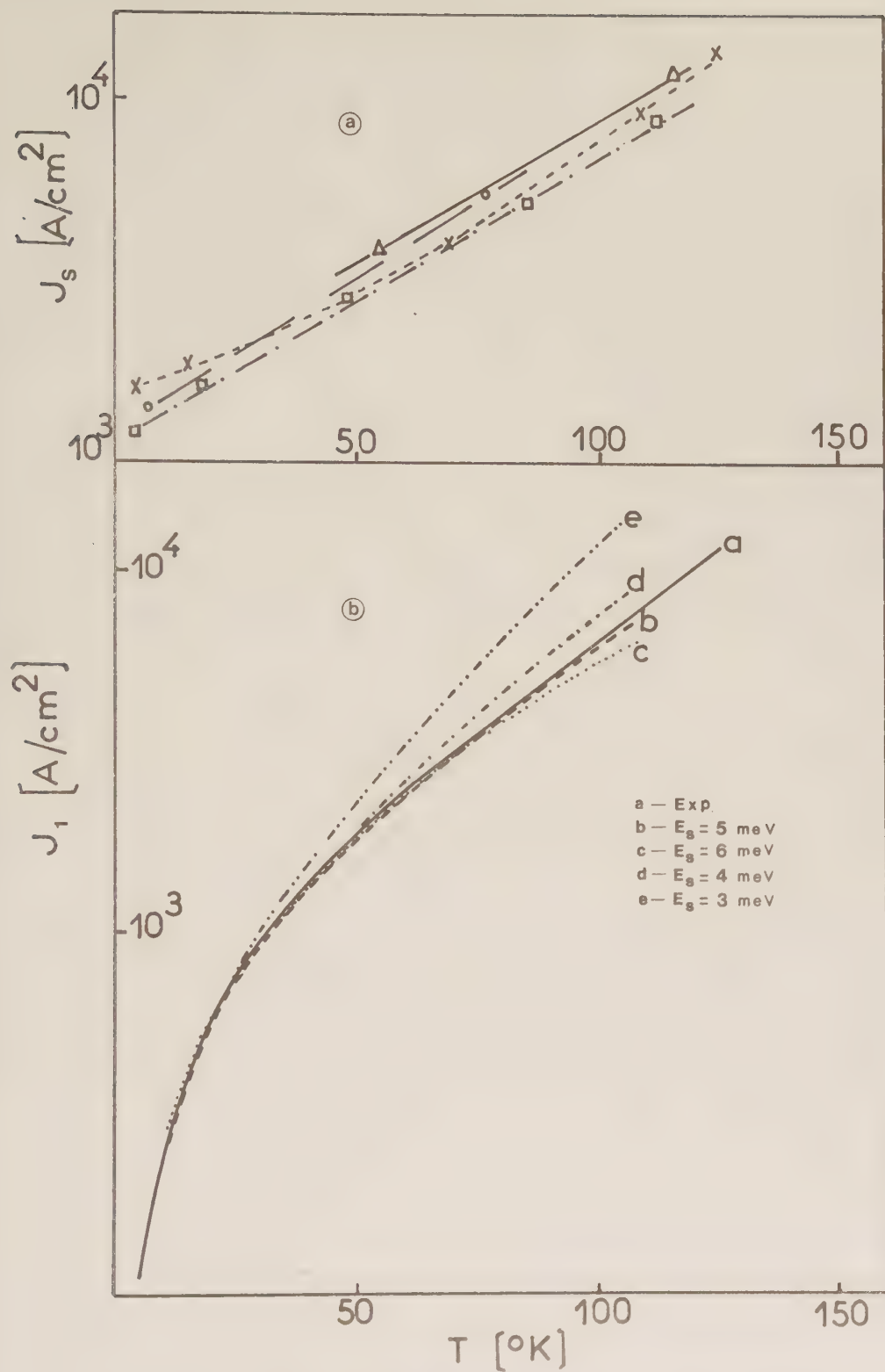


FIGURE V.8 - a) Courant de seuil (échelle logarithmique) en fonction de la température pour quatre diodes de la série 3A
 b) Accord entre les valeurs de J_1 calculées avec V.13 pour différentes valeurs de E_s et la courbe expérimentale pour les quatre diodes de la partie a de la figure.

Il est prématuré de décider quel processus est prédominant dans l'augmentation de seuil observée.

La valeur E_g dans le PbSe a donc été déterminée par plusieurs méthodes indépendantes, à savoir : coefficient d'absorption, émission spontanée, seuil d'effet laser et effet photovoltaïque. Les valeurs de E_g sont comprises entre 3,5 meV et 6 meV à basse température. Ces expériences montrent d'autre part que cette queue exponentielle a une importance considérable dans les processus photoélectroniques et optiques.

V.3. - Longueur d'onde d'émission en fonction de la température.

Nos analyses spectrales de l'émission laser dans les diodes de PbSe nous ont permis de mesurer son évolution entre 10°K et 140°K. Ces mesures ont été faites elles aussi en régime d'impulsions et on a pris soin chaque fois de vérifier qu'il n'y avait pas d'échauffement de la jonction par effet Joule en diminuant, soit la largeur de l'impulsion, soit la fréquence de répétition.

La figure V.9 montre un spectre typique d'une diode laser au-dessus du seuil. Il correspond à la diode 5A18 à une température de 52°K avec un courant pulsé de 4,5 Amp. ($J = 3800 \text{ A/cm}^2$). Dans la figure on a marqué par des flèches les modes de la cavité.

La figure V.10 montre pour la même diode et à 12°K l'apparition des nouveaux modes laser en fonction de l'injection. On voit que la courbe de gain s'élargit quand l'inversion de population augmente permettant l'apparition de modes vers les plus fortes énergies. Pour les forts courants, on voit apparaître des modes correspondant à deux cavités. Ce phénomène, assez souvent observé,

provient du fait que le clivage des surfaces du Fabry-Pérot ne donne pas une surface nette mais des marches d'escalier. Si cette différence de marche dans le trajet optique se trouve dans la région active, elle donne lieu à deux séries de modes résonants correspondant à deux cavités.

Pour l'étude de la variation de la longueur d'onde laser en fonction de la température, on a pris, où il a été possible, l'énergie juste au seuil laser. Cette variation est représentée dans la figure V.11 pour des diodes 4A21 et 5A18. Dans la même figure, on a représenté les valeurs de bande interdite données par MITCHELL, PALIK et ZEMEL et, en tiré, les valeurs de bande interdite déduites de nos mesures d'effet photovoltaïque (pic de photovoltage). Plusieurs choses sont à remarquer dans cette figure :

a) les longueurs d'onde d'émission laser pour les deux diodes représentées ont une énergie inférieure à la valeur de la bande interdite. Pour la diode 5A18 ($n \sim 6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) l'effet s'étend jusqu'à une température de 90°K , c'est-à-dire $kT \sim 7,7 \text{ meV}$, valeur compatible avec les E_S trouvées dans le paragraphe précédent moyennées entre 10°K et 100°K . Pour la diode 4A21 ($n \sim 7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$), l'effet subsiste jusqu'à 70°K environ, c'est-à-dire le bon sens de variation prévu par les valeurs plus faibles de E_S trouvées à partir de la courbe de seuil en fonction de la température.

b) A température donnée, la longueur d'onde d'émission au seuil de l'effet laser augmente faiblement quand la concentration de porteurs dans le matériau diminue. Ceci peut s'expliquer par le courant de seuil. On a vu, en effet, que le seuil est plus élevé quand on diminue le dopage des matériaux. Un taux d'injection plus élevé correspond à une plus forte séparation des quasi-niveaux de Fermi. La courbe d'émission stimulée doit aussi être déplacée vers les grandes énergies.

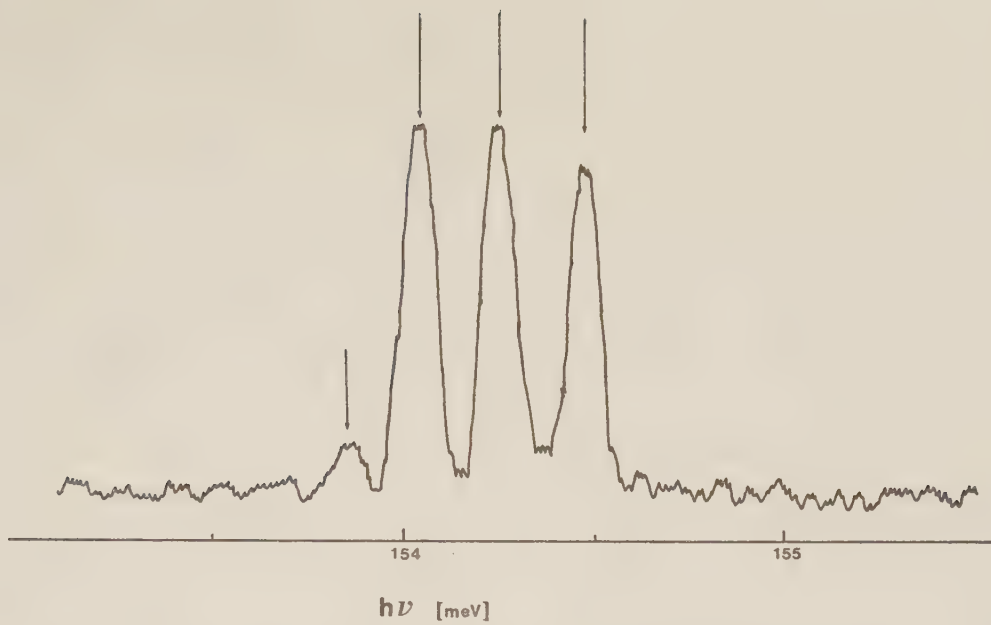


FIGURE V.9.- Spectre d'émission laser de la diode 5A18 à 52°K. Densité de courant $J = 3900 \text{ A/cm}^2$,
durée des impulsions $\Delta t = 300 \text{ nsec.}$ et fréquence de répétition 1000 Hz.

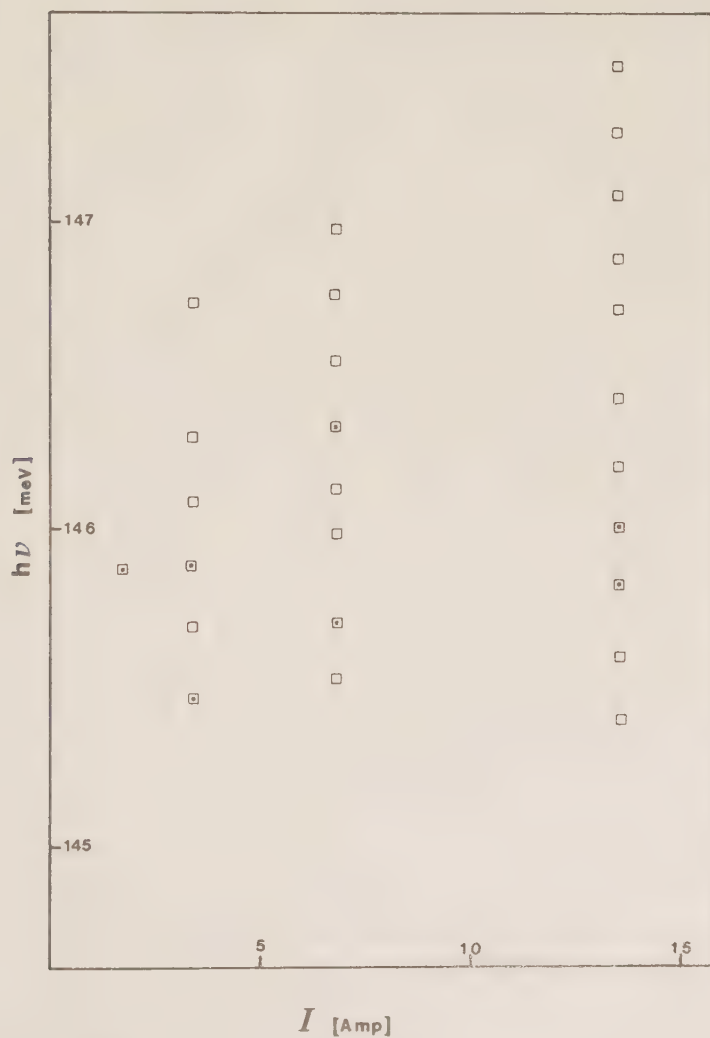


FIGURE V.10 - Modes laser de la diode 5A18 à 12°K en fonction du courant.
Les points correspondent aux modes dominants.

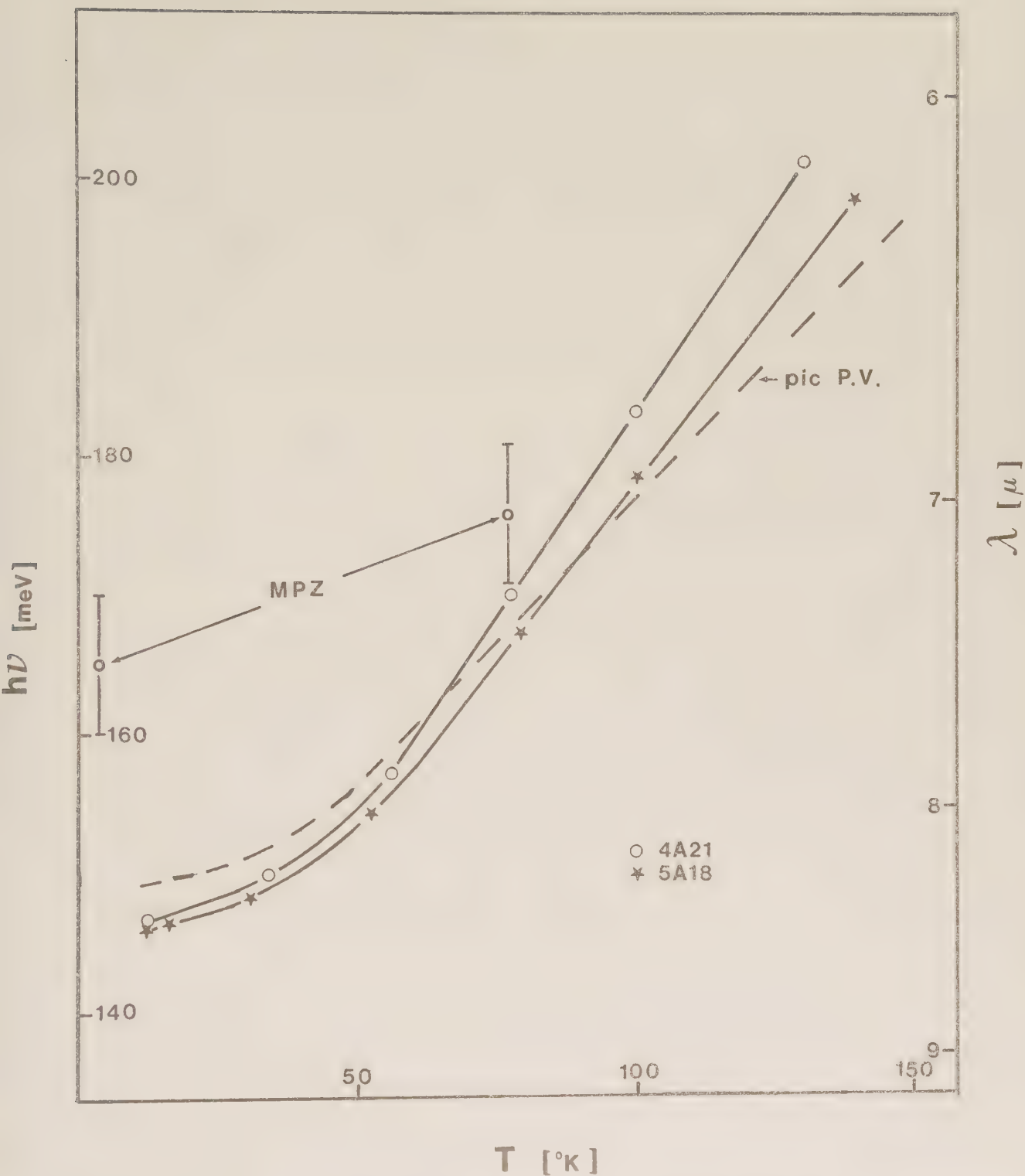


FIGURE V.11 - Energie d'émission laser au seuil en fonction de la température pour deux diodes de substrat différent. En traits tirés énergie du pic de photovoltage. MPZ : valeurs de bande interdite d'après les mesures de magnéto-absorption.

c) Dans la partie linéaire ($T > 50^\circ\text{K}$) des courbes, la variation de la bande interdite avec la température est donnée par :

$$\frac{\partial E_G}{\partial T} \sim 4,2 \pm 0,2 \times 10^{-4} \text{ eV}/^\circ\text{K}.$$

Celle correspondant à l'effet laser étant de :

$$\frac{\partial h\nu}{\partial T} \sim 5 \pm 0,2 \times 10^{-4} \text{ eV}/^\circ\text{K}.$$

Notre mesure de $\frac{\partial h\nu}{\partial T}$ correspond exactement à la valeur trouvée par T.C. HARMAN et collaborateurs⁽⁶⁴⁾.

d) Finalement, on voit sur la figure que les valeurs de bande interdite données par MITCHELL, PALIK et ZEMEL sont très élevées et qu'il est impossible d'expliquer la valeur d'émission laser avec de telles bandes interdites. Ceci est dû au fait que les matériaux utilisés par ces auteurs pour les expériences de magnéto-absorption sont très dégénérés à basse température.

V.4 - Modes de la cavité. Indice apparent.

Comme il a été dit précédemment dans l'étude de l'effet laser dans les diodes de PbSe, on a utilisé une structure résonante de type Fabry-Pérot. Les faces réfléchissantes sont obtenues par clivage du matériau.

Le PbSe a un indice de réfraction élevé, de l'ordre de 5, c'est-à-dire que la réflexion aux interfaces semiconducteur-air donnée par :

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \sim 45\%$$

suffit à maintenir les oscillations dans le milieu inversé.

Dans une structure de Fabry-Pérot de longueur L , la condition de résonance est donnée par :

$$2 n_v L v = k \quad (V.14)$$

où n_v : indice de réfraction du milieu inversé pour une longueur d'onde $\lambda = \frac{1}{v}$

v : nombre d'onde du rayonnement

k : ordre de l'interférence (entier)

En dérivant la formule (V.14), on peut déduire l'écartement entre les modes k et $k-1$. On trouve :

$$\Delta v = \frac{1}{2L(n_v + v \frac{dn_v}{dv})} \quad (V.15)$$

Dans les lasers semiconducteurs, contrairement aux autres lasers solides, dn_v/dv est important. On peut à partir des valeurs de n_v , de L , de v et de Δv déterminer $\frac{dn_v}{dv}$, c'est-à-dire la pente de la courbe d'indice où l'effet laser a lieu. Cette dispersion d'indice dans le milieu inversé n'est pas forcément la même que celle correspondant au matériau non inversé à la même énergie. On montrera par la suite que l'inversion de population peut justifier les valeurs élevées de $\frac{dn_v}{dv}$ trouvées expérimentalement.

L'indice de réfraction du PbSe a été déterminé sur des couches minces⁽¹⁸⁾ par des mesures de transmission et de réflectivité à 300°K et 77°K. Dans la figure V.12, on a reproduit les résultats de ces auteurs. Ces expériences ont été réalisées et sur des couches décollées du substrat et sur des couches non décollées. Sur les premières où l'influence des contraintes thermiques du substrat est nulle, les courbes d'indice sont celles données dans la figure V.12.

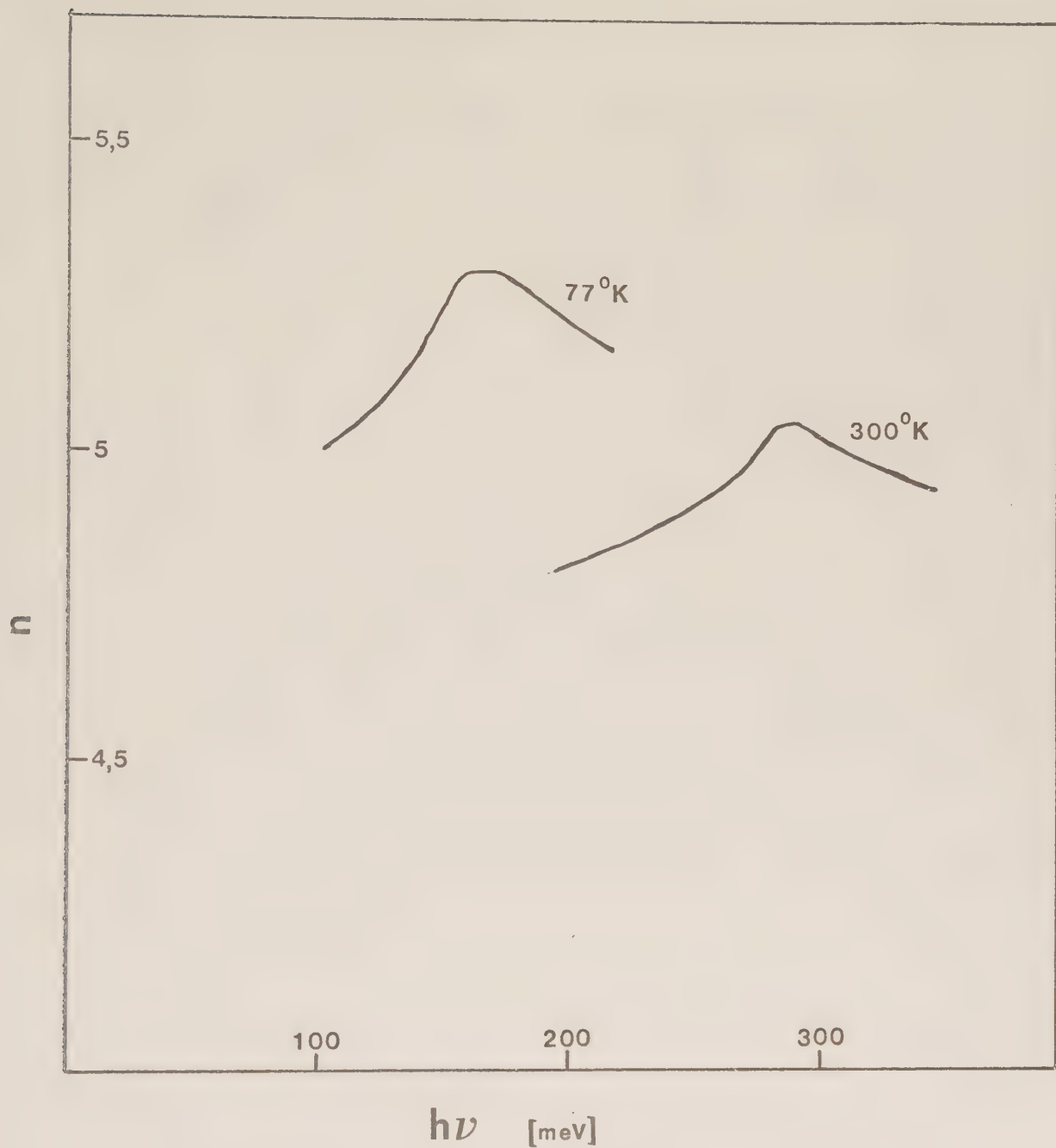


FIGURE V.12 - Indice de réfraction du PbSe d'après (30)

La valeur de bande interdite déterminée par ces auteurs dans ces conditions est de 176 ± 5 meV à 77°K. C'est-à-dire une valeur d'énergie pour laquelle $\frac{dn}{dv}$ est pratiquement nulle. La précision de ces courbes d'indice n'est pas suffisante pour des études détaillées de dispersion d'indice. Nous les utiliserons néanmoins dans notre étude car ce sont les seules qui existent à notre connaissance. D'autre part, on ne trouve pas de mesures expérimentales d'indice de réfraction aux plus basses températures, ce qui nous oblige à considérer des valeurs d'indice extrapolées qui peuvent, au plus, donner un ordre de grandeur.

Nous avons étudié l'écartement et la pente des modes pour les diodes des séries 5A et 4A ($n \sim 6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ et $n \sim 7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ respectivement). Pour chaque diode l'écartement des modes, à température donnée, ne varie pas en fonction de l'injection. Les mesures de pente de modes ont été faites à injection constante dans chaque domaine de température.

Dans la figure V.13, nous voyons des mesures typiques d'écartement et de pente des modes à une température de l'ordre de 30°K pour deux diodes différentes. On voit dans la partie (b) qu'à partir d'une certaine température, il y a des modes qui apparaissent, qui correspondent à une cavité différente. Pour la mesure de l'écartement des modes, on a pris bien soin de se placer toujours dans des conditions où cette valeur pouvait être déterminée sans ambiguïté.

Pour chaque diode étudiée, l'écartement observé des modes Δv ne varie pas en fonction de la température, c'est-à-dire que, à la variation de la longueur de la diode avec la température près, on a entre 10°K et 100°K :

$$n_v + v \frac{dn_v}{dv} = \text{constante} \quad (\text{V.16}).$$

Il n'y a pas à priori de raisons pour que la relation (V.16) se vérifie dans les diodes laser, bien que pour le PbSe, par exemple, une augmentation de la température s'accompagne d'une diminution de n et d'une augmentation de v . Une certaine compensation est donc possible. Ce même phénomène a été observé par G. MARTINEZ⁽⁷⁷⁾ en étudiant l'écartement des modes laser en fonction de la pression hydrostatique

A partir de la relation (V.14), on peut calculer la variation d'indice de réfraction à la longueur d'onde laser en fonction de la température.

En effet, en dérivant (V.14) par rapport à la température et en exprimant l'indice en fonction de la longueur d'onde et de la température, on obtient :

$$\frac{1}{n_v} \left(\frac{\partial n_v}{\partial T} \right)_v + \frac{1}{n_v} \left(\frac{\partial n_v}{\partial v} \right) \frac{dv}{dT} + \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} = 0 \quad (V.17)$$

Dans cette expression, le terme d'expansion linéaire est faible et connu

$$\left(\frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \approx 10^{-2} \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \text{ à } 77^\circ\text{K} \right)$$

On peut donc le négliger en première approximation. De (V.17) il suit que :

$$\frac{1}{n_v} \left(\frac{\partial n_v}{\partial T} \right)_v = - \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \cdot \left[1 + \frac{v}{n} \left(\frac{\partial n_v}{\partial v} \right)_T \right] \quad (V.18)$$

D'autre part, d'après (V.16)

$$1 + \frac{v}{n_v} \left(\frac{\partial n_v}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{2L n_v \Delta v} \quad (V.19)$$

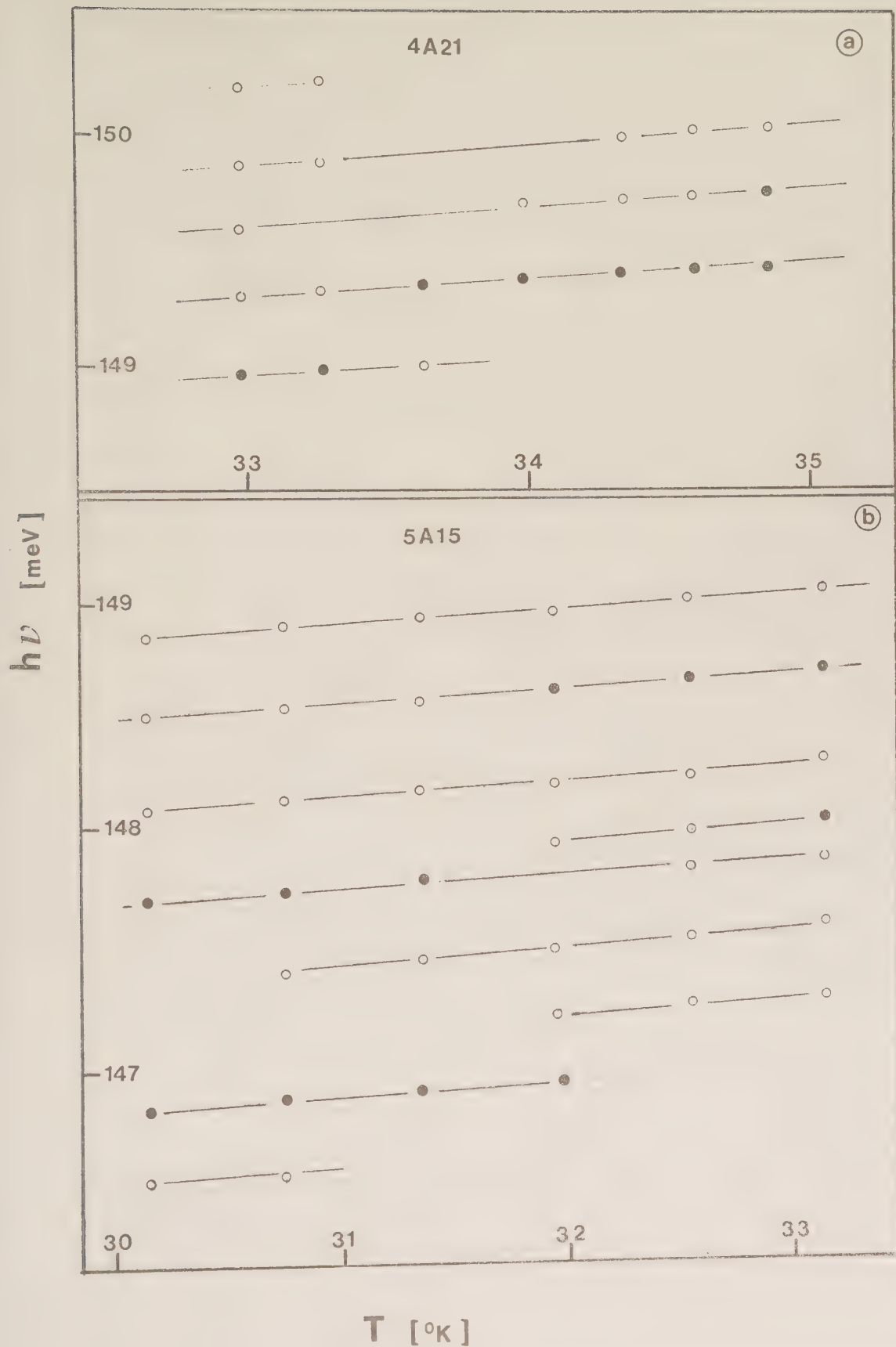


FIGURE V.13 - Déplacement des modes laser en fonction de la température à $\sim 30^\circ\text{K}$ pour a) Diode A421, b) Diode 5A15.

On a finalement pour (V.18)

$$\left(\frac{\partial n_v}{\partial T} \right)_v = - \frac{1}{2Lv\Delta v} \frac{dv}{dT} \quad (V.20)$$

Avec la relation (V.20) et les valeurs expérimentales de $\frac{dv}{dT}$ (pente des modes) v et Δv , on peut calculer $\left(\frac{\partial n_v}{\partial T} \right)_v$ à plusieurs températures. Le tableau V.1 nous montre le résultat de ces calculs.

TABEAU V.1 (diode 5A18)

T	$\frac{dv}{dT}$	$\left[\frac{\partial n_v}{\partial T} \right]_v$
°K	cm ⁻¹ °K ⁻¹	x 10 ⁻³ °K ⁻¹
30	0,6	-3,26
50	0,89	-4,6
77	1,37	-6,57
100	1,69	-7,6

Les pentes d'indice en fonction de la température à la longueur d'onde laser semblent être assez fortes si on compare, par exemple, avec la valeur $\partial n_v / \partial T \sim 3 \times 10^{-4} \text{ °K}^{-1}$ trouvée ⁽⁷⁸⁾ pour le GaAs à 77°K.

La relation :

$$n' = n_v + v \frac{dn_v}{dv} = \frac{1}{2L\Delta v} \quad (V.21)$$

nous permet d'évaluer la valeur $\frac{dn_v}{dv}$ pour des températures où l'indice est connu. Pour les diodes très dopées de la série 5A, on trouve que $n' \approx 6,5$, tandis que pour celles de la série 4A où les seuils sont plus élevés $n' \approx 8,1$.

Des mesures analogues ont été faites par G. MARTINEZ⁽⁷⁷⁾ à 77°K et sous pression hydrostatique. Ces résultats indiquent qu'à une température donnée, la valeur de $\frac{dn_v}{dv}$ est d'autant plus forte que le seuil de stimulation est élevé.

L'origine du terme dispersif $\frac{dn_v}{dv}$ dont la valeur est de l'ordre de 10^{-3} pourrait être l'inversion de population dans la région active.

En effet, un changement dans le coefficient d'absorption dans la région inversée doit se traduire, d'après les relations de Kramers-Krönig, par une variation d'indice. Cette variation est donnée⁽⁷⁹⁾ par la relation approchée ($\Delta n_v \ll n_0$)

$$\Delta n_v(E) \approx \frac{hc}{\pi} \int \Delta \alpha(E') \left[E'^2 - E^2 \right]^{-1} dE' \quad (V.22)$$

où α_i est la différence entre le coefficient d'absorption des matériaux inversés et non inversés, et le domaine d'intégration doit s'étendre à toutes les énergies des photons pour lesquelles α_i a une valeur appréciable.

En fait, il s'agit de comparer les valeurs de $n(E)$ en régime inversé et non inversé et voir quelle influence a un coefficient d'absorption négatif sur l'indice aux environs de la longueur d'onde laser.

Pour pouvoir évaluer $\Delta n_v(E)$ dans un laser de PbSe, il faut expliciter $\alpha(E)$ en régime inversé.

On a fait un calcul approché basé sur les considérations suivantes :

a) Le calcul sera fait à 77°K. On prend un coefficient d'absorption dans le milieu passif de forme exponentielle, la valeur caractéristique de l'exponentielle étant de 5 meV qui correspond à l'ordre de grandeur trouvé pour les diodes de la série 5A dans le paragraphe V.2 par la mesure du seuil en fonction de la température. On prend $\alpha = 2000 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est raisonnable (voir paragraphe V.2) pour $E = 174 \text{ meV}$.

b) A partir de cette courbe d'absorption et connaissant l'énergie de l'émission laser à 77°K, on détermine le coefficient d'absorption correspondant à l'énergie laser. Pour $h\nu_L = 167 \text{ meV}$, on trouve $\alpha \sim 50 \text{ cm}^{-1}$. $h\nu_L$ se trouve donc dans la partie exponentielle du coefficient α ce que nous avons montré pour les diodes très dopées.

c) On suppose qu'à l'énergie d'émission laser $\alpha_{\text{inversé}}$ a sa valeur minimum $\alpha_{\text{total}} < 0$

d) A partir de la valeur $\alpha_{\text{max inversé}}$, on revient à la courbe d'absorption normale.

Pour faciliter le calcul, on prendra pour faire la liaison entre les deux courbes de α une exponentielle qui passe par un $\alpha = 0 \text{ cm}^{-1}$ à $E_2 = 170 \text{ meV}$.

Dans ces conditions on aura :

$$\Delta n_v(E) = \frac{hc}{\pi} \int_{E_0}^{E_1} \frac{\alpha_1(E')}{E'^2 - E^2} dE' + \frac{hc}{\pi} \int_{E_1}^{E_3} \frac{\alpha_2(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (V.23)$$

$$\alpha_1(E') = -2A \exp\left(\frac{E' - E_3}{E_{S1}}\right)$$

et

$$\alpha_2(E') = B \left[\exp\left(\frac{E' - E_2}{E_{S2}}\right) - 1 \right] - A \exp\left(\frac{E' - E_3}{E_{S1}}\right)$$

avec les
valeurs
expérimen-
tales sui-
vantes :

$$\begin{aligned} E_0 &= 140 \text{ meV} \\ E_1 &= 167 \text{ meV} = h\nu_L \\ E_2 &= 170 \text{ meV} \\ E_3 &= 174 \text{ meV} \\ E_{S1} &= 5 \text{ meV} \\ E_{S2} &= 3,22 \text{ meV} \\ A &= 2000 \text{ cm}^{-1} \\ B &= 810 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

L'intégration de (V.23) donne

$$\begin{aligned} \Delta n_v(E) = & \frac{-A\hbar c}{2E\pi} \left\{ \exp\left(\frac{E - E_3}{E_{S1}}\right) \left[E_i\left(\frac{E_1 - E}{E_{S1}}\right) - E_i\left(\frac{E_0 - E}{E_{S1}}\right) \right] - \exp\left(-\frac{E + E_3}{E_{S1}}\right) \left[E_i\left(\frac{E_1 + E}{E_{S1}}\right) - E_i\left(\frac{E_0 + E}{E_{S1}}\right) \right] \right. \\ & + \exp\left(-\frac{E_3 - E}{E_{S1}}\right) \left[E_i\left(\frac{E_3 - E}{E_{S1}}\right) - E_i\left(\frac{E_0 - E}{E_{S1}}\right) \right] \left. + \frac{B\hbar c}{2E} \left\{ \log \left| \frac{E_1 - E}{E_1 + E} \right| - \log \left| \frac{E_3 - E}{E_3 + E} \right| \right\} + \right. \\ & \left. \frac{B\hbar c}{2E\pi} \left\{ \exp\left(-\frac{E_2 - E}{E_{S2}}\right) \left[E_i\left(\frac{E_3 - E}{E_{S2}}\right) - E_i\left(\frac{E_1 - E}{E_{S2}}\right) \right] - \exp\left(-\frac{E_2 + E}{E_{S2}}\right) \left[E_i\left(\frac{E_3 + E}{E_{S2}}\right) - E_i\left(\frac{E_1 + E}{E_{S2}}\right) \right] \right\} \right\} \end{aligned}$$

(V.24)

où $E_1(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx$ exponentielle intégrale dont les valeurs sont tabulées (80). Nous donnons l'expression complète dans l'équation (V.24), bien qu'elle contienne plusieurs termes qui ne contribuent que peu à la valeur de Δn_v .

La figure V.14 nous montre la valeur $\Delta \alpha$ et la valeur de $\Delta n_v(E)$ qui résulte du calcul. La pente cherchée $\frac{dn_v}{dv}$ a le bon ordre de grandeur expérimental.

On peut conclure que, malgré les approximations employées dans le calcul, l'hypothèse d'une dispersion d'indice produite par l'inversion de population peut être l'explication pour le $\partial n_v / \partial v$ observé.

V.5 - Effet laser dans les composés ternaires $Pb_{1-x}Sn_xSe$.

Quelques expériences ont été faites sur les diodes de $Pb_{1-x}Sn_xSe$ où nous avons mesuré la longueur d'onde d'émission et les courants de seuil en fonction de la température.

Les diodes ont été préparées par diffusion dans les mêmes conditions que celles de PbSe. On a pu ainsi obtenir des jonctions p-n dont la profondeur est de l'ordre de 10 à 20 μ . Ces diodes ne présentent pas des caractéristiques de redressement nettes à température ambiante. A basse température, la caractéristique est meilleure pour les faibles concentrations d'étain, entre autres parce que E_G est plus grand. Le tableau V.2 nous montre les caractéristiques du matériau de départ et les conditions de réalisation des diodes.

Dénomi- nation Diodes	Concentra- tion Sn	Matériau de départ à 77°K		Diffusion		Durée Diffusion	Profondeur de Jonction
	moles% Sn	$n(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{V}.\text{Sec})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_F(^{\circ}\text{C})$	Minutes	microns
2MC	4	$4,3 \times 10^{18}$	18.000	512 ± 1	448 ± 1	20	11 ± 2
3MC	10;6	$1,64 \times 10^{18}$	24.500	527 ± 1	448 ± 1	30	32 ± 2
4MC	5,4	$4,75 \times 10^{18}$	12.200	527 ± 1	448 ± 1	30	

TABLEAU V.2

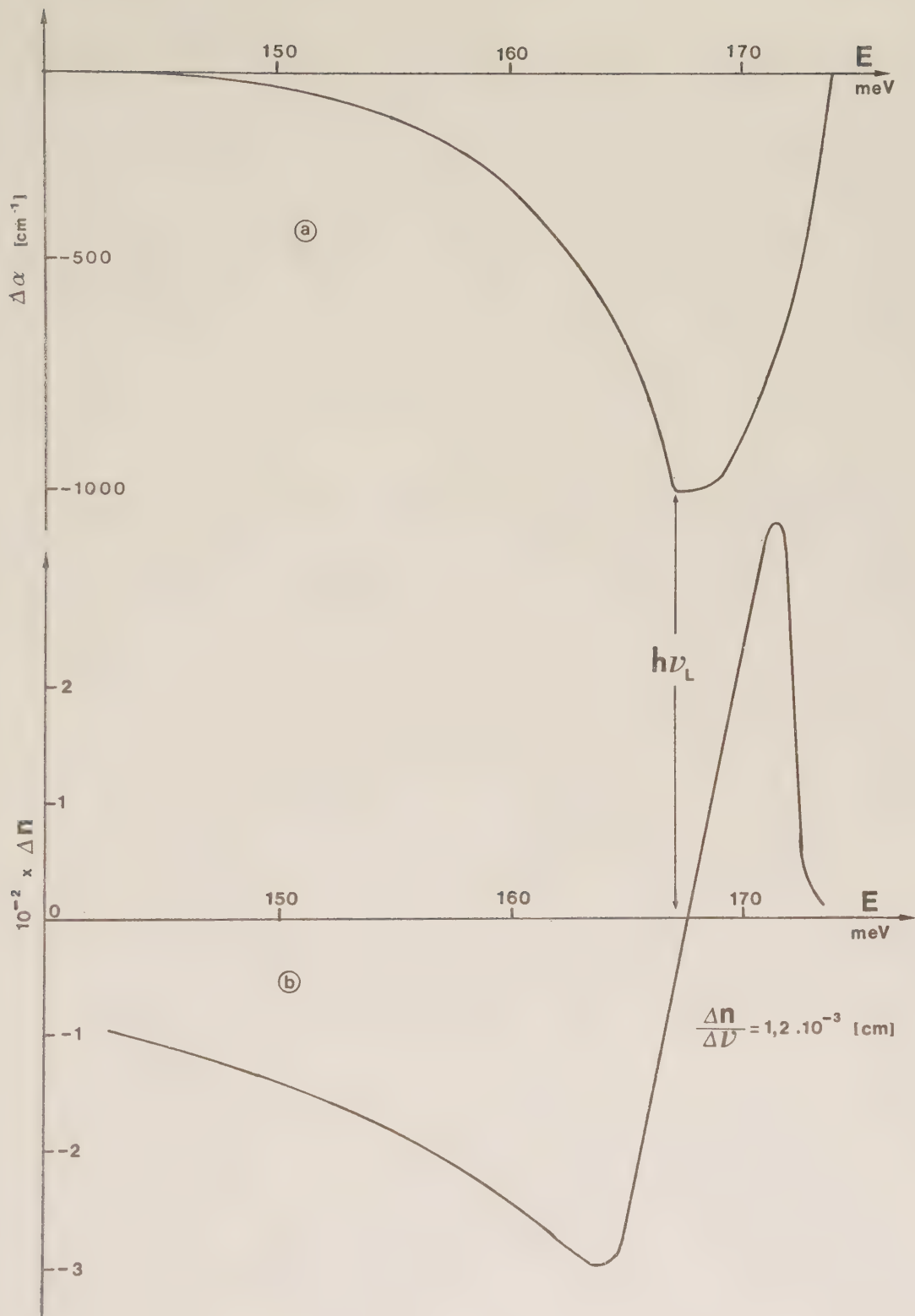


FIGURE V.14 - a) $\Delta\alpha(E)$ utilisé dans le calcul de la variation d'indice de réfraction due à l'inversion de population.
 b) Saut d'indice produit par l'inversion de population calculée à partir de V.24.

La figure V.15 nous montre les courants de seuil en fonction de la température pour trois diodes dont la concentration d'étain est différente. Sur la figure V.16, nous voyons les longueurs d'onde d'émission des diodes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ et celle d'une diode de PbSe . Pour ces mesures, on a utilisé le montage expérimental décrit au chapitre III et pour la détection, on a pris un détecteur de $\text{Ge} : \text{Cu}$ à 4°K .

Le seuil de stimulation pour les diodes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ à faible concentration d'étain présente un comportement exponentiel identique à celui trouvé dans les diodes de PbSe et dont on a fourni précédemment une explication quantitative.

Pour la diode avec 10,6% d'étain, le seuil augmente à partir de 60°K suivant une loi en puissance de la température ($J_S \sim T^5$). Ce phénomène a été déjà observé par T.C. HARMAN, A.R. CALAWA, I. MELNGAILIS et J.O. DIMMOCK⁽⁶⁴⁾. Plusieurs explications pour ce comportement peuvent être suggérées, entre autres, la valeur relative de la barrière de potentiel $\Delta E \sim E_G$ comparée à kT , aux basses températures ou bien la diminution constatée de la durée de vie avec x qui tendent, bien évidemment, à dégrader les caractéristiques d'injection.

Comme on peut le constater sur la figure V.16, les pentes d'énergie laser en fonction de la température sont, aux erreurs expérimentales près, identiques à celles des diodes de PbSe , c'est-à-dire $5 \pm 0,2 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot ^\circ\text{K}$. Cette valeur est en accord avec celle trouvée par T.C. HARMAN et collaborateurs.⁽⁶⁴⁾

V.6 Discussion et conclusion.

Dans cette étude de l'effet laser dans les diodes de PbSe, nous avons mis en évidence le mécanisme de recombinaison radiative entre queues de densités d'états. Ceci est surtout vérifié à basse température et l'effet est d'autant plus marqué que le matériau est plus dégénéré. Cette interprétation s'est vu confirmée par l'étude de l'effet photovoltaïque. En effet, on a vu au chapitre IV qu'on pouvait relier le pic de photovoltage dans les diodes attaquées par le substrat aux transitions dans la région de charge d'espace de la diode.

La valeur d'énergie du pic correspond à quelques meV près à la valeur de la bande interdite pour le matériau intrinsèque. Le front exponentiel d'absorption du côté basses énergies correspond aux transitions entre queues de densités d'états. Si on regarde sur la même diode l'effet laser et l'effet photovoltaïque (Fig.V.17), on constate que l'énergie des photons émis en effet laser correspond à une énergie située dans la partie exponentielle du front de photovoltage.

Dans notre étude sur l'émission, nous n'avons pas pu relever avec assez de précision les spectres d'émission spontanée. Ceci s'explique aisément par deux causes :

a) Le dispositif expérimental pour l'étude de l'émission a été fait avec un système optique d'ouverture $f/5$ qui correspond à l'ouverture du spectromètre utilisé. On sait d'autre part que le diagramme de rayonnement d'une diode en émission spontanée est très approximativement donné par la loi de Lambert. Dans ces conditions, un système optique d'ouverture $f/5$ ne peut intercepter que 2% des photons émis par la diode

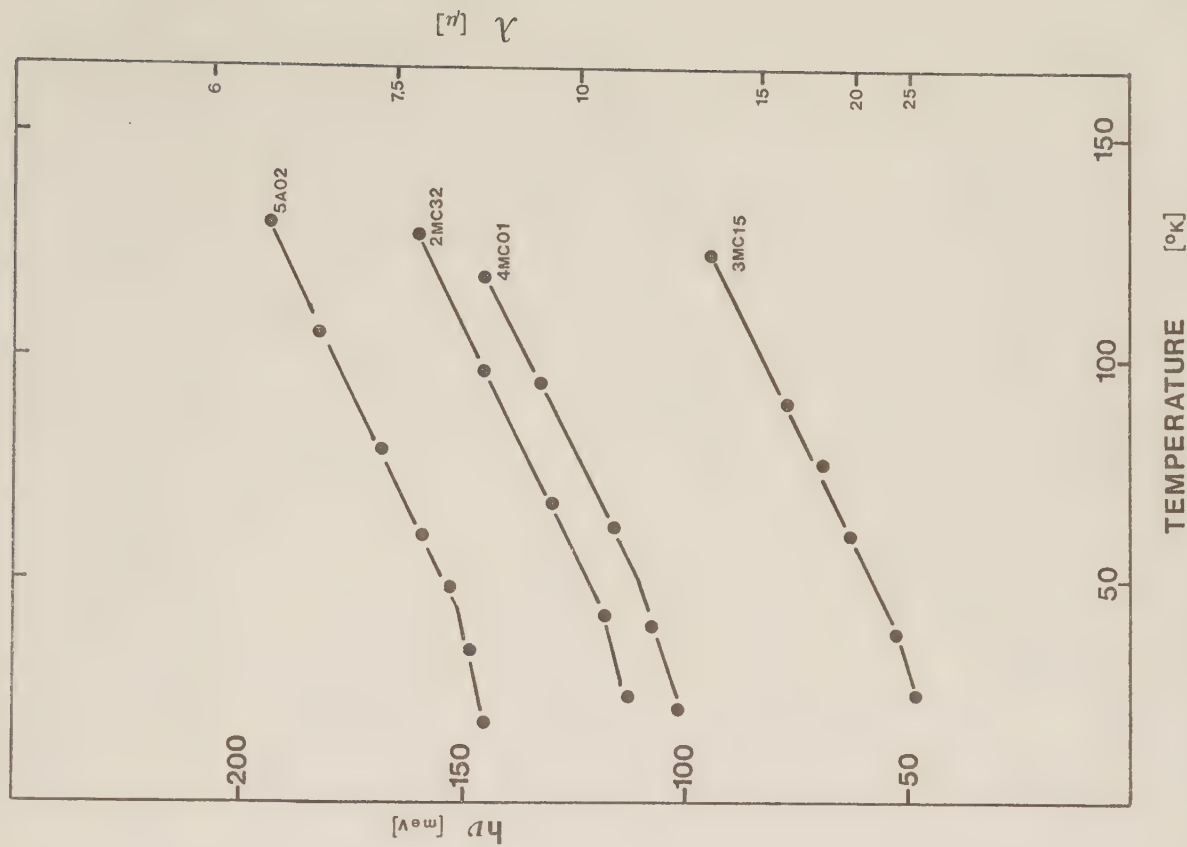


FIGURE V.16 -- Energie d'émission laser en fonction de la température pour les diodes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. Pour le contenu en étain voir tableau V.2

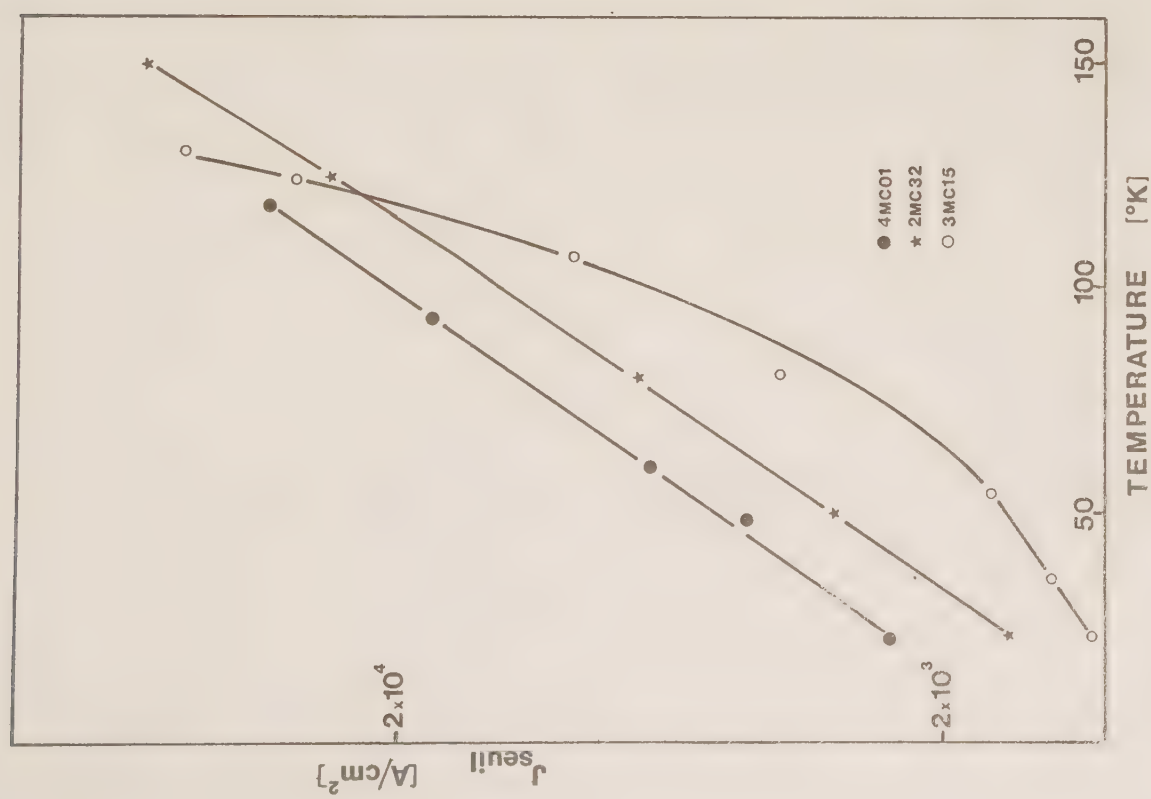


FIGURE V.15 -- Seuils de stimulation des diodes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ en fonction de la température.

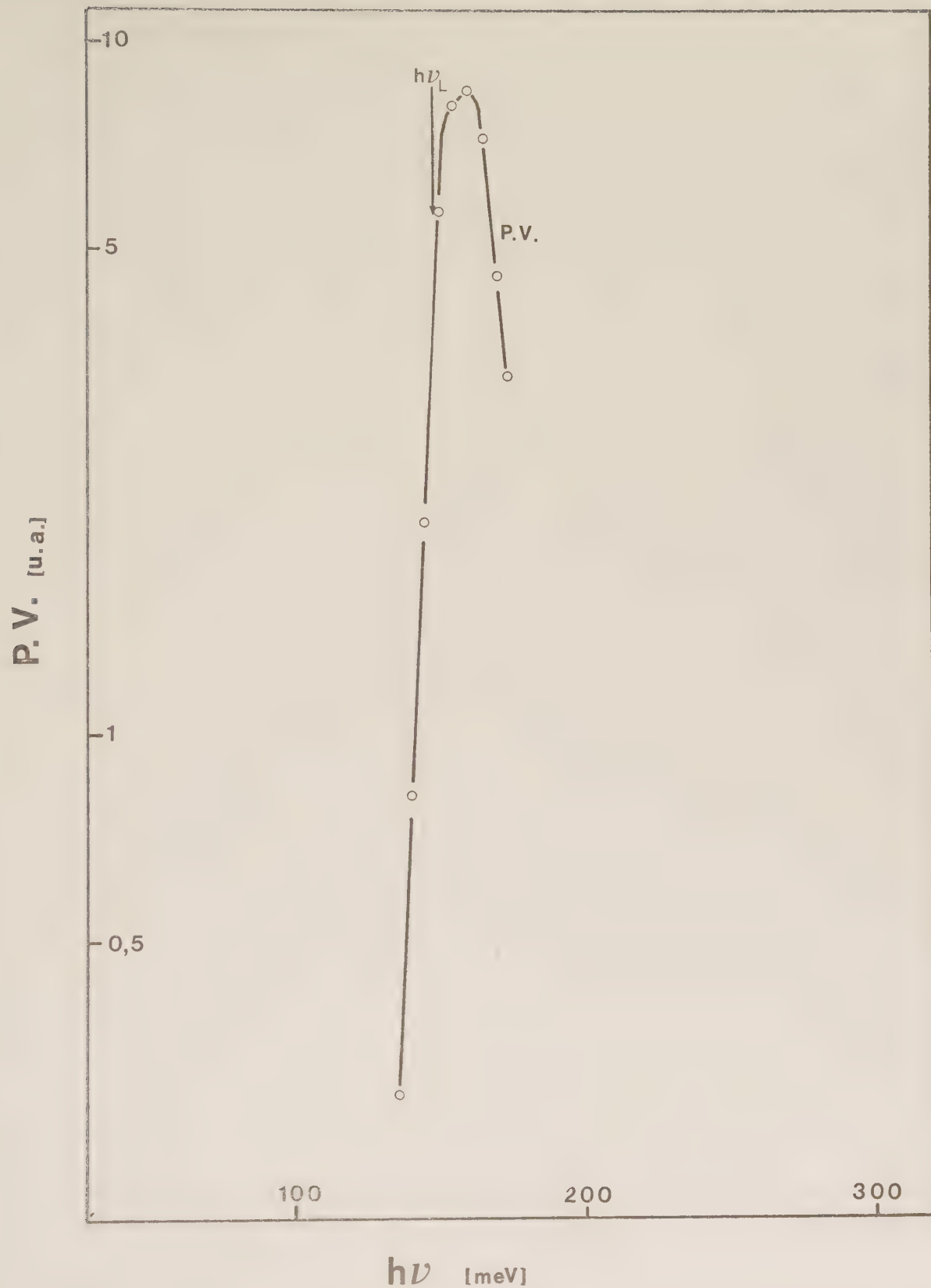


FIGURE V.17 - Pic de photovoltage et longueur d'onde laser pour la diode 5B10 à 28°K.

b) Le rendement spontané externe des diodes de PbSe est, par des considérations géométriques, très bas. En effet, tous les photons émis à la jonction, dont la direction de propagation forme un angle supérieur à 11° avec la normale aux faces de la diode, seront réfléchis vers l'intérieur. Le calcul montre que le nombre de photons qui peuvent quitter le matériau par rapport à ceux créés d'une façon isotrope à l'intérieur est de l'ordre de 2%.

Il est donc évident que dans nos conditions expérimentales la différence en nombre de photons entre le régime spontané et le seuil d'effet laser est donné par un facteur de l'ordre de 10^{-4} . Cette valeur se situe très en-dessous de nos possibilités de détection.

Pour le PbSe, nous avons pu suggérer une explication possible du terme dispersif $\frac{\partial n}{\partial \nu}$ qui est de l'ordre de grandeur de l'indice et, par conséquent, ne doit pas être négligé. Une valeur $\frac{\partial n}{\partial \nu}$ comme celle trouvée expérimentalement pourrait se justifier à basse température par le fait que l'effet laser se passe dans la région du décrochement de l'indice de réfraction mais on ne devrait pas trouver la même valeur pour $\frac{\partial n}{\partial \nu}$ aux températures au-dessus de 80°K . Or expérimentalement, il apparaît que ce terme est très fort à toute température. Ceci nous a amené à penser que l'origine du terme dispersif pouvait être l'inversion de population. Un calcul approché montre qu'il peut en être ainsi.

D'autre part, d'après le diagramme de rayonnement des diodes laser, la région active dans les diodes est large de plusieurs dizaines de microns. L'effet laser doit donc se passer en partie dans le matériau du substrat.

Or, malgré l'effet Burstein-Moss, la longueur d'onde d'émission au seuil, à température donnée, est pratiquement la même quelque soit la concentration de porteurs du substrat. Donc, l'émission radiative se fait, même dans un matériau très dégénéré, entre des états séparés de E_G et non de $E_G + E_F$. Il est très probable alors, que, l'émission spontanée se fasse à cette énergie, ce qui est une confirmation du phénomène vu en effet photovoltaïque.

Finalement, les expériences d'effet laser sur les composés $Pb_{1-x}Sn_xSe$ nous ont permis de constater la similitude de l'effet avec le PbSe, au moins pour les faibles concentrations d'étain.

Il sera extrêmement intéressant de poursuivre ces études pour des composés avec une bande interdite encore plus faible, c'est-à-dire près du croisement des bandes L_G^+ et L_G^- . Jusqu'à présent, les essais faits pour produire du matériau avec une concentration de Sn supérieure à 11% n'ont pas été concluants. Il y a encore un effort considérable à faire sur la métallurgie de ces composés.

CONCLUSION

Cette étude a permis d'atteindre un ensemble de résultats expérimentaux portant sur l'effet photovoltaïque, la détection et l'effet laser, l'émission dans les composés IV.VI. L'effet photovoltaïque dans le PbSe, étudié tout particulièrement, a reçu une interprétation physique qui constituera un guide dans l'orientation des recherches lorsqu'il s'agira de l'amélioration méthodique des performances ou bien de la détermination des paramètres physiques importants dans ce phénomène.

L'explication des spectres observés en fonction de la température et des caractéristiques du substrat des diodes fait appel à la recombinaison radiative dans le matériau et à l'influence de l'effet Burstein-Moss. Le profil chimique des jonctions obtenues par diffusion est responsable de la forme des spectres. En effet, les mesures de durée de vie dans le matériau montrent que la recombinaison radiative est un phénomène prédominant à basse température. Les photons ainsi émis sont absorbés au niveau de la jonction où le coefficient d'absorption est très élevé, dans le reste du cristal, ce coefficient est faible à cause de l'effet Burstein-Moss.

Les expériences d'effet laser nous ont permis d'apprécier l'importance des queues de densité d'états dans les bandes en ce qui concerne les phénomènes photoélectroniques.

Des déterminations de seuil d'émission laser en fonction de la température pour des diodes préparées à partir de différents substrats montrent que la recombinaison radiative a probablement lieu dans l'entourage exponentiel de densité d'états. Bien que l'origine de ces états dans la bande interdite n'ait pas été déterminée, il ya des raisons de croire qu'ils sont reliés à la densité d'impuretés ou de défauts dans le matériau.

Il a été trouvé que les seuils d'effet laser sont plus bas pour les matériaux à grande concentration de porteurs mais la longueur d'onde d'émission dépend faiblement de ce paramètre. Ceci prouve que l'effet laser a lieu entre des états qui sont séparés de E_G et non de $E_G + E_F$. L'effet laser a été observé entre 4°K et 150°K et il semble que, moyennant un effort technologique sur la préparation des cristaux, on peut élargir ce domaine de température.

Enfin il est intéressant de noter que la quasi-instabilité des courbes d'émission $I_{rad} = f(J_{injection})$ à certaines températures (switch-on switch-off) pour les lasers PbSe qui se comportent ainsi comme des éléments violemment non linéaires, à la différence des lasers GaAs.

Les perspectives d'élargissement de ce travail sont nombreuses. Une première série d'études pourrait être entreprise sur les propriétés physiques du matériau :

a) constantes optiques près de la bande interdite en fonction de la température, de la concentration de porteurs et de la composition dans $Pb_{1-x}Sn_xSe$.

b) Processus d'absorption sur les porteurs libres et mobilité optique équivalente dans l'infrarouge moyen.

c) Etude des spectres de phonons simples et des processus de phonons couplés qui devraient être importants dans ce matériau de forte constante diélectrique.

d) L'étude systématique de la variation de la bande interdite en fonction du nombre de porteurs ou du nombre de défauts compensés n'a pas encore été abordée.

Il faut remarquer aussi que si les mécanismes de diffusion des porteurs libres sont relativement connus à haute température (phonons), il n'en est pas de même au-dessous de la gamme 40-70°K.

Toutes ces études sont évidemment conditionnées par les matériaux de départ. Il est certain que de nouvelles méthodes de préparation à basse température (dépôt en phase liquide, synthèse hydrothermale etc...) permettront d'obtenir des échantillons représentatifs.

Des progrès considérables peuvent être réalisés tant sur la plan technologique que sur celui des études fondamentales à la suite des résultats obtenus dans ce travail et des interprétations proposées. L'étape suivante est conditionnée par la mise sur pied, d'une part, d'un programme sérieux de fabrication de matériaux, et d'autre part, par l'étude systématique des constantes optiques et des propriétés galvanomagnétiques.

Des progrès considérables dans ces deux domaines permettront d'exploiter les propriétés remarquables de cette famille des semiconducteurs IV-VI qui semble aussi importante que celle de III-V et sur laquelle si peu d'efforts ont encore été faits.

REFERENCES

- [1] T.W. CASE, Phys.Rev. 9, 305, (1917).
- [2] L. ROTH, Dissertation, Erlangen , Germany (1938).
- [3] A.J. STRAUSS and R.F. BREBRICK Journal de Physique Colloque, C4, 21, (1968).
- [4] C.A.NANNEY, P.H. SCHMIDT, J.H. WERNICK and J.P. GARNO Journal de Physique, Colloque C4,34, (1968).
- [5] K. IGAKI and N.OHASHI , Proc . Int.Conf. Crystal Lattice Defects, J.Phys.Soc.Japan, 18, Suppl.II. 143, (1963).
- [6] SANSON, GILFRICH and UGRINIC National Bureau of Standards, Circular N° 539, Vol.5 (1963)
- [7] E. BURSTEIN, R. WHEELER and J. ZEMEL, Proc. Int.Conf. Physics Semiconductors, Paris (1964)
- [8] R. DALVEN , Infrared Physics, 9, 141, (1969).
- [9] M. CARDONA and D. GREENAWAY, Phys.Rev. 133A, 1685, (1964)
- [10] J. DIMMOCK and G. WRIGHT, Phys.Rev . 135A, 821, (1964)
- [11] P.J. LIN and L. KLEINMAN, Phys.Rev. 142, 478, (1966).
- [12] S. RASII, Phys.Rev. 167, 801, (1968)
- [13] F. HERMAN, R. KORTUM, I. ORTENBURGER and J.P.VANDYKE Journal de Physique Colloque C4, 62, (1968)
- [14] K.F. CUFF, M.R. ELLET, C.D. KUGLIN and L.R. WILLIAMS Proc.Int.Conf.Physics Semiconductors, Paris (1964)
- [15] I.DUBROVSKAYA, B. EFIMOVA and D. NENSBERG , Sov.Phys. Semiconductors, 2, 436, (1968).
- [16] R.S. ALLGAIER and W. SCANLON , Phys.Rev. 111, 1029, (1958).
- [17] B. YA MOIZHES, I. SMIRNOV and E. NENESBRRG, Fiz.Tverd. Tela, 2, 1992, (1960).
- [18] J.N. ZEMEL, J.D. JENSEN and R.B. SCHOOLAR, Phys.Rev. . 140A, 330, (1965).

- [19] D.L. MITCHELL, E.D. PALIK and J.N. ZEMEL, Proc. Int. Conf. Physics Semiconductors, Paris (1964)
- [20] N. PRAKASH, Thèse, Harvard University. (1967).
- [21] R.N. HALL and J.H. RACETTE, J. Appl. Physics, 32, 2078, (1961).
- [22] W.D. LAWSON, J. Appl. Physics, 22, 1444, (1951) et W.D. LAWSON, J. Appl. Physics, 23, 495, (1952).
- [23] A.C. PRIOR, J. Electrochemical Society, 108, 82, (1961)
- [24] H. GOBRECHT and H. RICHTER, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1889, (1965).
- [25] J.C. CHERVIN, Mémoire, CNAM, (à paraître).
- [26] Vapor pressure of the Chemical Elements, A.N. Nesmeyanov Edit. Elsevier (1963).
- [27] I. CHAMBOULEYRON, J.M. BESSON, M. BALKANSKI, H. RODOT and H. ABRALES, Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors Moscow, (1968).
- [28] A.R. CALAWA, T.C. HARMAN, M. FINN and P. YOUTZ, Trans. AIME, 242, 374, (1968).
- [29] H. ABRALES, CLAF, Inf. L.A. de Física, N°11 (1970).
- [30] J.F. BUTLER, A.R. CALAWA, R.H. REDIKER, IEEE Quantum Electronics, 4, April 1965.
- [31] D.G. COATES, W.D. LAWSON and A.C. PRIOR, J. Electrochemical Soc. 108, 1038, (1961).
- [32] E. SPENKE, Electronic Semiconductors, Mac Graw Hill. (1958).
- [33] J. TAUC Photo- and thermoelectric effects in semiconductors. Pergamon Press (1962).
- [34] R. CUMMEROW, Phys. Rev. 95, 16, (1954).
- [35] W. SHOCKLEY and W.T. READ Jr. Phys. Rev. 87, 835, (1952).
- [36] W.W. SCANLON, J. Phys. Chem. Solids, 8, 423, (1959).
- [37] A. MAITRE et R. LE TOULLEC, Communication privée.

- (38) J.F. BUTLER and A.R. CALAWA, Physics of Quantum Electronics, Eds. Kelley, Lax, Tannenwald, Mac Graw Hill, (1966).
- (39) M.F. KIMMITT and A.C. PRIOR, J. Electrochemical Soc. 108, 1034, (1961).
- (40) I. CHAMBOULEYRON, G. MARTINEZ, J.M. BESSON and M. BALKANSKI, Proc. 3rd. Int. Conf. Photoconductivity, Stanford University, (1969).
- (41) I. MELGAILIS, J. Physique, Colloque C4, 84, (1968).
- (42) G.F. GARLICK, Colloque Recombinaison Radiative Semiconducteurs. 7th Int. Conf. Physics Semiconductors. Paris (1964).
- (43) W.H. ROLLS and G.G. EDDINGTON Infrared Phys. 10, 71, (1970).
- (44) J.S. BLAKEMORE Semiconductors Statistics, Pergamon Press (1962).
- (45) J.M. BESSON, **Thèse**, Faculté des Sciences, Paris (1967).
- (46) E. WASHWELL and K. CUFF, Colloque Recombinaison Radiative Semiconducteurs, 7th Int. Conf. Physics Semiconductors, Paris (1964).
- (47) E.D. PALIK, D.L. MITCHELL and J.N. ZEMEL. Phys. Rev. 135A, 763, (1964).
- (48) P. AIGRAIN, H. BULLIARD, C.R. Acad. Paris, 236, 595, 672, (1953).
- (49) T.S. MOSS, L. PINCHERLE and A.M. WOODWARD. Proc. Phys. Soc. B66, 743, (1953).
- (50) P. AIGRAIN, Ann. Radioelect. CSF, 9, 219, (1954).
- (51) T.S. MOSS, Proc. Phys. Soc. B66, 993, (1953).
- (52) S.W. KURNICK, R.N. ZITTER, J. Appl. Phys. 27, 278, (1956)
- (53) G.K. WERTHEIM, Phys. Rev. 104, 662, (1956).

- (54) R.A. LAFF and H.Y. FAN , Phys.Rev. 121, 53. (1961).
- (55) B.T. KOLOMIETS and V.N. LARICHEV, Sov.Phys Techn.Phys. 3, 859, (1958).
- (56) W. VAN ROESBROECK and W. SHOCKLEY, Phys.Rev. 94, 1558, (1954).
- (57) E.H. PUTLEY, Materials used for semiconductor devices, Ed. C.A. HOGARTH, p.97, Interscience (1965).
- (58) I.M. MACKINTOSH , Proc.Phys.Soc. B69, 115, (1956).
- (59) D.G. AVERY, Proc.Phys.Soc. B67, 2, (1954).
- (60) Voir par exemple A. DAUGUET : La détection des radiations infrarouges. Dunod (1964).
- (61) A. GOUFFE Revue d'Optique Théorique et Instrumentale, N°1-3, P.1, (1945).
- (62) F.E. FOWLE, International Critical Tables. p.238.
- (63) J.O. DIMMOCK, I. MELNGAILIS and A.J. STRAUSS, Phys. Rev.Letters, 16, 1193, (1966).
- (64) T.C. HARMAN, A.R. CALAWA, I. MELNGAILIS and J.O. DIMMOCK, Appl.Phys.Lett. 14, 333, (1969).
- (65) C. RODRIGUES, Thèse Faculté des Sciences, Paris (1969).
- (66) L.V. KELDYSH, Sov.Phys.JETP, 34, 788, (1958).
- (67) B. O. SERAPHIN and N. BOTTKA, Phys.Rev. 139A, 560, (1965).
- (68) Voir par exemple l'article de revue de M.H. PILKUHN Phys.Stat.Solidi, 25, 9, (1968).
- (69) M.I. NATHAN, W.P. DUMKE, G. BURNS, F.H. DILL Jr and G.J. LASHER Appl.Phys.Letters, 1, 62, (1962).
- (70) M. BERNARD et G. DURAFFOURG, Phys.Stat.Solidi, 1, 699, (1961).
- (71) G. LASHER, IBM. J. Res.Develop. 7, 58, (1964).
- (72) G. LASHER and F. STERN Phys.Rev. 133A, 553, (1964).
- (73) F. STERN , Phys.Rev. 148, 186, (1966)

- (74) G.C. DOUSMANIS, H. NELSON and D.L. STAEBLER, Appl. Phys.Letters, 5, 174, (1964)
- (75) J.I. PANKOVE, Proc. Int. Conf. Physics Semiconductors, Paris (1964).
- (76) I. MELNGAILIS, R. REDIKER, J. Appl. Physics, 37, 899, (1966).
- (77) G. MARTINEZ, Thèse, Faculté des Sciences, Paris (à paraître)
- (78) G. BURNS and M.I. NATHAN Proc. IEEE, 52, 770, (1964).
- (79) F. STERN, Phys. Rev. 133A, 1653, (1964).
- (80) Handbook of Chemistry and Physics, 48th ed. p.A223, The Chemical Rubber Company, (1968).

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I. - LE MATERIAU SEMICONDUCTEUR PbSe.	
I.1 - Structure des bandes.....	4
I.2 - Propriétés de transport.....	7
I.3 - Propriétés optiques.....	9
CHAPITRE II. - CRISTAUX DE PbSe ET PREPARATION DES JONCTIONS.	
II.1 - Cristaux de PbSe.....	11
II.2 - Recuits et caractérisation du matériau.....	14
II.3 - Préparation des jonctions et montage des diodes.....	16
II.4 - Caractéristiques électriques des diodes.....	18
CHAPITRE III. - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	
III.1 - Cryostat à température variable.....	23
III.2 - Montage pour l'étude de l'effet photo- voltaïque.....	25
III.3 - Montage pour l'étude de l'effet laser.....	26
III.4 - Effet photo-magnéto-électrique.....	27
CHAPITRE IV. EFFET PHOTOVOLTAIQUE.	
IV.1 - Rappel théorique.....	29
IV.2 - Coefficient d'absorption du PbSe.....	35

IV.3 - Effet photovoltaïque dans les diodes de PbSe.....	40
a) Résultats obtenus et explication phénoménologique.....	40
b) Dégénérescence et effet Burstein-Moss dans le PbSe.....	47
c) Profil de jonction dans les diodes de PbSe.....	50
d) Recombinaison radiative dans le PbSe.....	53
α) Effet photo-magnéto-électrique.....	54
β) Calcul de la durée de vie radiative.....	57
e) Rendement de capture à la jonction.....	60
IV.4 - Les diodes de PbSe comme détecteurs d'infrarouge.....	63
IV.5 - Discussion et conclusions.....	68

CHAPITRE V. - EFFET LASER.

V.1 - Rappel théorique du laser à injection.....	71
V.2 - Effet laser dans les diodes de PbSe.....	78
a) Introduction.....	78
b) Seuils de stimulation en fonction de la température.....	79
V.3 - Longueur d'onde d'émission en fonction de la température.....	85
V.4 - Modes de la cavité - Indice apparent.....	87
V.5 - Effet laser dans les composés ternaires Pb _{1-x} Sn _x Se.....	95
V.6 - Discussion et conclusion.....	98

REFERENCES.....	104
-----------------	-----

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V^e

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT

THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : CHAMBOULEYRON

Prénoms : Ivan

Né (e) le 4 Décembre 1937 à MENDOZA Dép^t Argentine

SUJETS

1^{ère} THESE : Propriétés photoélectroniques des diodes de sélénium
de plomb.

2^e THESE (Propositions faites par la Faculté) :

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris



Vu et approuvé

Paris, le 22 Décembre 70

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

[Signature]

